Tome 44 | N° 1-2-3 | Janvier-Février-Mars 1947
Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

COLLOQUE DES HAUTS POLYMÈRES DE STRASBOURG
Novembre 1946 — 1er Fascicule

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

O. Kinell. — Quelques remarques sur l'effet de la concentration et de la polydispersion sur la sédimentation par l'ultracentrifugation.
R. Signer. — La biréfringence d'écoulement dans les milieux polydispersés.
G. Gee. — La thermodynamique statistique des solutions de polymères et de Gels.
D. Doty. — La diffusion de la lumière de polymères.
Magat et Gavoret. — Variation de la viscosité des solutions de G. R. S., avec la température et le solvant.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1947

France .... 300 francs
Étranger .... 400 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement .... 200 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 300 pour la France et Frs : 400 pour l'Étranger.

Administration :

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS, 5e.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 50 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.
Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques-postaux 61-31

COMPTE RENDU SUR LA RÉUNION DES HAUTS POLYMÈRES A STRASBOURG

Une conférence internationale sur les Hauts Polymères s'est tenue pendant la dernière semaine du mois de novembre 1946, à l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Strasbourg. C'était la seconde d'une série de conférences spécialisées qui doivent se tenir en France sous les auspices du Centre national de la Recherche Scientifique et de la Fondation Rockefeller. Leur but est de réunir un groupe relativement peu nombreux de savants français et étrangers pour discuter à fond un sujet de recherches d'importance actuelle.

Les rapports présentés à la conférence de Strasbourg étaient limités à l'étude des propriétés moléculaires des grosses molécules : il eût été pratiquement impossible de couvrir le domaine complet intéressé par les substances macromoléculaires.

Le programme fut le suivant :

W. T. Astbury (Grande-Bretagne). — Recherches aux rayons X sur les molécules en chaîne.

M. L. Huggins (U. S. A.). — Thermodynamique statistique des solutions de hauts polymères.

G. Gee (Grande-Bretagne). — Thermodynamique statistique des solutions de hauts polymères.

Mme Dobry-Duclaux (France). — Sur l'incompatibilité et la démixion des macromolécules.

H. Benoit (France). — Sur la statistique des molécules en chaîne.

C. Sadron (France). — La particule équivalente à une molécule en chaîne.

R. Gibert (France). — La mesure du coefficient de diffusion de translation.

E. Calvet (France). — La mesure du coefficient de diffusion de translation.

A. Banderet (France). — Études à l'ultracentrifugeuse des acides cellulose glucolique.

P. O. Kinell (Suède). — Remarques sur la sédimentation dans l'ultracentrifugeuse.

R. Signer (Suisse). — Biréfringence d'écoulement dans les milieux polydispersés.

P. Doty (U. S. A.). — Diffusion de la lumière par les solutions de hauts polymères.

M. Magat (France). — Viscosité des solutions de G. R. S.

G. Gee (Grande-Bretagne). — Thermodynamique statistique des gels.

M. L. Huggins (U. S. A.). — Théorie de l'élasticité du caoutchouc.

P. Doty (U. S. A.). — Le gonflement des réseaux de polymères.

J. J. Hermans (Hollande). — La déformation des gels cellulosiques.

G. Champetier (France). — Solvation et gonflement des dérivés cellulosiques.

P. H. Hermans (Hollande). — États cristallin et amorphe dans les fibres cellulosiques.

J. Chedin (France). — Le vieillissement des solutions de nitrocelluloses.

M. Mathieu (France). — Le mécanisme de la dispersion.

P. Grabar (France). — Action des ultrasons sur les macromolécules.

Les rapports et les discussions seront publiés prochainement dans le *Journal de Chimie Physique*.

La dernière séance de la conférence fut consacrée à la discussion du problème des publications et à l'étude d'une proposition d'une Union internationale des spécialistes de la science des macromolécules.

On trouva qu'il serait heureux de fonder un journal international ayant les caractéristiques suivantes. Chaque article serait publié en anglais, en français, en russe ou en allemand selon le choix de l'auteur. Le journal ne contiendrait que les articles d'intérêt très large. La publication des mémoires relatifs à des recherches en cours, ou à des sujets d'intérêt limité, serait laissée au soin des publications nationales.

Il n'est sans doute pas possible de réaliser ce projet sans le support d'une organisation internationale. L'offre officieuse fut faite d'adapter le « Journal of Polymer Science » aux conditions énoncées plus haut. Elle fut accueillie avec faveur.

Les membres de la conférence ont été en général d'accord pour approuver le projet de création d'une

Union internationale permanente, couvrant les différents domaines de l'étude des macromolécules. L'administration de cet organisme, qui laisserait de côté l'emploi technique des macromolécules, pourrait peut-être être assurée par des représentants de ses membres :

Son rôle comprendrait :

1° La coopération active avec l'UNESCO.

2° La préparation de conférences internationales et leur financement.

3° La coordination des publications et le financement d'un Journal International.

4° L'aide aux échanges internationaux de chercheurs et de substances. Peut-être un magasin de substances macromoléculaires très pures, de propriétés physiques soigneusement déterminées, pourrait être organisé.

Toutes les discussions n'ont été considérées que comme préliminaires et comme devant inaugurer un échange de vues général entre tous les intéressés.

Afin de pouvoir connaître leur sentiment général, il est demandé aux spécialistes de l'étude des macromolécules d'entrer en relation avec l'une des personnalités suivantes :

Dr M. L. Huggins, Kodak Research Laboratories,
Rochester, N. Y. U., S. A.

Prof. Ch. Sadron, Institut de Physique,
3, rue de l'Université, Strasbourg (France).

LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES DES PROTÉIDES FIBREUX DU GROUPE KÉRATINE-MYOSINE-FIBRINOGÈNE

Par W. T. ASTBURY, Université de Leeds

Il est probable que les grandes lignes de notre longue série de recherches sur les protéides fibreux du groupe kératine-myosine-fibrinogène sont déjà très familières à la plupart d'entre vous, et l'objet de cette brève communication est de résumer l'état présent de notre connaissance sur ces sujets et de mettre au courant ceux de mes collègues qui n'ont pu, par suite de la guerre, consulter les travaux les plus récents.

La conclusion dominante des études des protéides fibreux aux rayons X est que, jusqu'à présent, ils semblent se classer en deux familles principales seulement, que nous avons appelées le groupe kératine-myosine-fibrinogène (ou groupe *k-m-f* par abréviation), et le groupe collagène. Le groupe *k-m-f* comprend la kératine des poils de mammifères, la corne, les ongles et les tissus analogues appelés pour cette raison kératineux, les protéides fibreux de l'épiderme, le protéide fibreux, la myosine, que l'on considère généralement comme le siège des propriétés élastiques du muscle, les protéides du caillot sanguin, fibrinogène et fibrine, et le nouveau protéide du muscle, la tropomyosine, découvert récemment par BAILEY ; comme sous-groupe, il comprend également la kératine des plumes, le bec, les écailles, etc., des oiseaux et des reptiles actuels. Le groupe collagène comprend les fibres du tissu conjonctif blanc, les tendons, les cartilages, les écailles et les nageoires des poissons, les méduses, etc., ainsi que le protéide qui en dérive, la gélatine. La grande différence entre ces deux groupes repose dans leur élasticité, tous les membres du groupe *k-m-f* étant dotés de propriétés analogues de haute élasticité, alors que les fibres du groupe collagène sont relativement inextensibles. A l'intérieur de chaque groupe, la forme générale de la molécule est toujours la même, *malgré des différences considérables dans la composition des amino-acides* ; c'est-à-dire que chaque groupe est caractérisé par un schéma moléculaire commun dont les détails varient d'un membre à l'autre.

Une partie de ce colloque sur les hauts polymères sera consacrée bientôt à leurs propriétés élastiques, mais j'aimerais insister maintenant sur le fait que le problème le plus important de tout ce domaine est celui des propriétés élastiques des protéides. Les protéides sont les constituants essentiels de toute matière vivante et, parmi leurs fonctions multiples, ils assument la partie la plus importante du mouvement. Nous voyons dans le groupe *k-m-f* la propriété de la cellule biologique de réaliser par synthèse des protéides élastiques pour un dessein très général qui s'est spécialisé, par le jeu de la différenciation, à des fins variées.

Ce dessein général, ou ce schéma commun intramoléculaire, est matérialisé par les diagrammes de diffraction de rayons X aux grands angles — les diagrammes α, comme nous les appelons — c'est-à-dire ceux qui sont donnés par tous les membres du groupe dans leur état normal, non étiré. Lorsqu'on les étire, ils donnent naissance à un autre diagramme de diffraction, le diagramme β ; mais quand on libère les fibres étirées, elles retrouvent leur longueur initiale et redonnent le diagramme α. Le diagramme β correspond sans aucun doute aux chaînes de polypeptides étirées, et l'on en déduit que le diagramme α représente les mêmes chaînes dans un état de repliement régulier : en d'autres termes, la haute élasticité correspond à une transformation intramoléculaire réversible.

D'après nos idées actuelles, les diagrammes de rayons X et les autres propriétés du groupe *k-m-f* qui sont communes à tous ses membres sont interprétées au mieux en supposant que la forme repliée α est constituée par un empilement régulier des chaînes latérales et ceci d'une manière telle qu'elles se rassemblent en groupes triangulaires de trois, se projetant sur des côtés opposés de la chaîne principale pliée. Une seconde hypothèse, à savoir que les chaînes latérales sont pour la plupart alternativement polaires et non-polaires, permet d'expliquer d'une manière très raisonnable l'analogie des propriétés de haute élasticité, ainsi qu'on le voit d'après des mo-

dèles qui montrent comment le résultat d'une telle alternance de groupes polaires et non-polaires engendre une succession de triades exclusivement polaires d'un côté de la chaîne principale et une succession analogue de triades exclusivement non-polaires de l'autre. D'après ceci, la haute élasticité s'interprète simplement comme une tendance méthodique qu'ont, à se rassembler séparément, les appendices polaires et non polaires de la molécule ; jusqu'à présent tout au moins, ceci est indépendant de la nature précise des résidus amino-acides. J'aimerais insister sur le fait que ceci constitue justement la condition première du groupe *k-m-f* : que l'interprétation proposée ici soit correcte ou non (et nous admettons naturellement qu'aucun résultat définitif n'ait été encore obtenu), cette indépendance relative à la composition chimique doit tout d'abord être satisfaite. Le schéma général commun doit évidemment s'appuyer sur quelque principe très général, bien qu'il soit probable que, à l'intérieur de ce schéma principal, des groupements spéciaux soient incorporés pour favoriser les différentes fonctions spécifiques des membres du groupe.

On doit mentionner en passant que la critique consistant à dire que cet arrangement proposé de groupes polaires placés tous d'un même côté de chaque chaîne ne causerait pas seulement son repliement, mais tendrait aussi à la courber vers ce côté, n'est pas fondée, car l'unité agissante du groupe *k-m-f* n'est pas constituée par une simple chaîne de polypeptides, mais par une « grille de polypeptides » formée par les combinaisons des chaînes latérales d'un certain nombre de chaînes principales. Dans un schéma plus détaillé discuté autre part, la grille entière est stabilisée par différents types de ponts, et le repliement α est basé en partie sur l'empilement compact des chaînes latérales et en partie sur des liaisons hydrogène internes entre les groupes CO et les groupes NH.

L'empilement α constitue le motif intramoléculaire à *petite échelle* du groupe *k-m-f* et se manifeste dans les particularités communes des diagrammes de dfiffraction de rayons X aux grands angles. Il ne constitue cependant qu'un « motif de motif », car la vraie période le long de la chaîne est très grande, comme le montrent les nombreuses particularités des diagrammes de diffraction aux petits angles. MacArthur a fait une étude très poussée du diagramme de diffraction complet donné par la kératine des piquants de porc-épic et il trouve que la période complète de la fibre est au moins de 198 Å et probablement de 658 Å, équivalant ainsi à la longueur de 128 plis α. De même Bear a estimé à 725 Å la période suivant l'axe de fibre de la « paramyosine « (autre membre du groupe *k-m-f* découvert récemment par F. O. Schmitt et ses collaborateurs dans les muscles adducteurs des bivalves). Dans ce domaine de grande période, les techniques de l'analyse aux rayons X et de la microscopie électronique se chevauchent et c'est là que l'on est en droit d'attendre dans l'avenir l'avance la plus importante. Le travail de Schmitt et de ses collaborateurs est, dans ce domaine, particulièrement remarquable, car ils ont réussi, à la fois pour le collagène et les fibrilles musculaires, à mettre en évidence au microscope électronique des striations transversales dont les périodes correspondent aux périodes trouvées par les rayons X.

Les périodicités à grande échelle le long des fibres biologiques peuvent être détruites par des traitements physico-chimiques ou mécaniques — l'exemple classique étant la disparition des taches de diffraction aux petits angles quand le collagène se transforme en gélatine — sans diminuer nécessairement les périodicités fondamentales à petite échelle. L'impression qui en découle est celle d'une organisation en échelons successifs se développant d'abord du plan de base à des unités allongées relativement courtes, puis de là à de longues chaînes de telles unités, et enfin à des fibrilles par suite d'attractions latérales et de ponts entre les chaînes. Ceci semble être l'interprétation la plus satisfaisante de nos découvertes, relatives à la transformation du fibrinogène en fibrine, par exemple. Au cours de la guerre nous avons pu montrer que, contrairement à ce que l'on pensait jusqu'alors, le fibrinogène et la fibrine étaient tous deux membres du groupe *k-m-f* et existaient normalement dans la forme α passant à la forme β au cours de l'extension. Il n'existe pas de changements dans la forme générale de la molécule au cours de la coagulation ; des études au microscope électronique confirment le fait que le fibrinogène consiste en unités en forme de baguettes qui, sous l'action de la thrombine, sont reliées en chaînes les unes aux autres et qui, ultérieurement, en formant des fibrilles, peuvent encore se souder par des ponts.

L'événement récent le plus important dans l'histoire du groupe *k-m-f* est probablement la découverte, par Bailey, du nouveau protéide du muscle, la « tropomyosine » ; il corrobore tout ce qui a été fait auparavant et ouvre des possibilités encore plus passionnantes pour l'avenir. *La tropomyosine est le premier membre du groupe k-m-f qui peut être préparé soit en fibres soit en cristaux uniques*, — de grands cristaux véritables en forme de plaquettes biréfringentes —. Les solutions aqueuses sont très visqueuses et

montrent une forte double réfraction d'écoulement, leurs propriétés générales d'écoulement et de sédimentation montrant sans aucun doute que les molécules sont toutes semblables et en forme de baguettes, de longueur 50 à 60 fois plus grande que l'épaisseur et de poids moléculaire 90 000 environ. Les cristaux rappellent ceux de l'acide stéarique, par exemple, et d'après les résultats de l'étude aux rayons X (qui se poursuit actuellement), il semble qu'ils soient construits d'une manière analogue, c'est-à-dire avec les baguettes se dressant normalement aux faces de la plaquette. D'un autre côté, quand on fait sécher sans précaution une goutte de solution aqueuse, et qu'on l'examine au microscope électronique, on aperçoit des masses de fibres très fines que REED a montrées être occasionnellement striées transversalement.

Il apparaîtrait donc que l'axe de fibre (que l'étude aux rayons X a démontré être, comme on s'y attendait, également l'axe de la chaîne polypeptidique) et la normale aux plaquettes cristallines correspondent à la même direction ; c'est-à-dire que, bien que les fibres puissent être réalisées à partir de baguettes mais d'une manière qui n'est pas nécessairement régulière, il arrive parfois que ces baguettes se suivent l'une l'autre avec la régularité parfaite du cristal, si bien que, pour des faibles longueurs, la fibre est équivalente à une succession de plaquettes cristallines disposées transversalement.

Quand un sel aqueux de tropomyosine est séché sur une plaque de verre, il se forme une mince pellicule qui donne les diagrammes de diffraction usuels α et β, montre le phénomène de supercontraction et d'autres effets qui nous indiquent, sans ambiguïtés, que nous avons affaire à un protéide fibreux du groupe *k-m-f*. Il importe peu que la préparation soit fibreuse ou visiblement cristallisée, elle donne toujours le même diagramme α aux grands angles, car ce diagramme est dû au motif intramoléculaire des baguettes. Sous cet angle, la tropomyosine ressemble aux molécules en forme de bâtonnets du virus de la mosaïque du tabac, étudiées par BERNAL et FANKUCHEN. A partir de cristaux, consistant simplement en ces mêmes baguettes, plus de l'eau, et arrangées suivant un motif régulier à trois dimensions, on doit pouvoir, comme on l'a fait pour le virus de la mosaïque du tabac, obtenir également un diagramme de rayons X *intermoléculaire* d'ou l'on pourra déduire les dimensions exactes de ces baguettes ; on trouvera alors vraisemblablement que leur longueur correspond à une grande périodicité, ainsi qu'on l'a déjà démontré dans les longues fibres de kératine, de myosine et de paramyosine. Quoi qu'il en soit, telle est la voie que nous suivons pour le moment, et, que les recherches infirment ou confirment ces hypothèses, nous pouvons être sûr qu'un nouveau champ d'étude fascinant nous est ouvert. Nous espérons également que l'on pourra, non seulement pour la tropomyosine, mais encore pour les autres membres du groupe *k-m-f* atteindre et mesurer ces unités qui se relient ultérieurement pour former les longues chaînes que, seules, jusqu'à présent, nous avons été capable d'étudier.

J'aimerais maintenant dire quelques mots à propos du problème du muscle, problème que j'ai discuté tout au long dans une récente Croonian Lecture à la Royal Society (sous presse). Après avoir réalisé les interrelations du groupe *k-m-f*, il est devenu de plus en plus évident que l'activité musculaire — tout au moins autant qu'elle est incarnée dans les propriétés de la myosine — n'est nullement un phénomène unique. Quand on la dégage de ses complexités physiologiques accessoires, elle apparaît plutôt comme une manifestation spéciale des propriétés de haute élasticité communes à l'ensemble du groupe *k-m-f*, et ce n'est que sur cette base que l'on peut la saisir sous son véritable point de vue. Le diagramme de rayons X du muscle, vivant ou mort, est en majeure partie celui de l'α-myosine orientée ; d'après des comparaisons nombreuses, soit par rayons X, soit autrement, avec la kératine, la myosine isolée, les épidermes, etc., nous sommes arrivé à la conclusion — conclusion en vérité presque forcée — que la contraction du muscle est en fait la contrepartie de ce que nous avons appelé la « supercontraction » de la kératine, montrée par exemple par la capacité qu'ont les poils de mammifères de se contracter d'une manière considérable lorsque certains ponts du réseau de polypeptides ont été rompus. La supercontraction (qui peut être provoquée par différents moyens) est une propriété marquante de tous les membres du groupe *k-m-f*.

Il existe trois moyens principaux, par les rayons X et par des études s'appuyant sur le muscle, de relier celui-ci aux autres membres du groupe *k-m-f*. Le premier est qu'au cours du phénomène de contraction les désorientations des micelles de myosine constituent un effet de second ordre ; ceci correspond au fait qu'on n'observe au microscope optique que peu ou pas de ratatinement des fibrilles, et également au fait que les observations les plus récentes de SCHMITT et de ses collaborateurs ont prouvé que les fibrilles contractiles les plus fines restaient tendues, comme on le voit au microscope électronique. Le second est que la contraction musculaire (et la supercontraction en

général) est produite par le passage des chaînes de polypeptides à des états plus repliés que la configuration α déjà existante, et le troisième, que ce repliement est presque uniquement une affaire d'énergie interne et non d'entropie.

Cette troisième déduction découle en tous cas, à mon avis, d'un certain nombre de considérations indirectes sur la structure des protéides, mais elle est établie sans le moindre doute par les résultats des recherches entreprises par Woods à Leeds, lequel étudia les effets des variations de température sur la tension de fibres de kératine, de myosine ou autres, étirées, en utilisant les relations thermodynamiques suivantes :

$$K = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T + T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l$$

dans lequelles K est la force de rappel, l la longueur, U l'énergie interne, T la température absolue et S l'entropie, pour un système réversible à volume constant. Dans les courbes de Woods, K et $T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l$ sont portés en fonction de l'extension, et il est très frappant de remarquer les différences existant entre le caoutchouc indien d'une part et la kératine et la myosine de l'autre (la variation de température s'étendait de 20° à 40° C). Avec le caoutchouc, les valeurs de $T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l$ ne sont pas beaucoup plus petites que celles de K et elles sont même supérieures pour les fortes extensions ; il n'en est pas ainsi avec la kératine et la myosine où l'on voit que la plus grande partie de la force de rappel est due au facteur $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T$. En d'autres termes, alors que la force de rappel dans le caoutchouc étiré est presque uniquement une question d'entropie, dans la kératine et la myosine — et ceci est également valable pour l'état supercontracté — l'entropie ne joue qu'un rôle secondaire (*).

Ceci ne constitue évidemment pas une preuve directe que des considérations similaires jouent au cours de la contraction du muscle vivant, mais en attendant d'autres évidences, on peut fort bien l'affirmer. En fait, une grande partie des propriétés énergétiques du muscle vivant peut être bien expliquée en partant des différents états d'énergie potentielle associés aux différents états de repliement des chaînes de myosine, comme Ramsey l'a montré, en déduisant entre autres avec une bonne approximation l'équation dynamique trouvée expérimentalement par A. V. Hills :

$$(P + a)v = b(P_0 - P)$$

dans laquelle P_0 est la tension isométrique au repos, P la charge, a en g/cm (chaleur) par cm de raccourcissement et b une constante de proportionnalité.

La meilleure concordance obtenue jusqu'à présent entre le comportement de la kératine et celui du muscle vivant, s'observe dans les expériences récentes de Whewell et Woods à Leeds, qui ont découvert comment déterminer une supercontraction *réversible* de la kératine par action d'une solution de cuprammonium. Des fibres de laine plongées dans cette solution se contractent jusqu'à 20 à 30 % de leur longueur au repos, et si on les lave ensuite à l'eau, elles demeurent contractées ; mais si on les traite ensuite par un acide dilué pour dissoudre complètement le cuivre, elles reprennent leur longueur initiale. Au cours de la contraction, le diagramme de rayons X conserve sa perfection d'orientation mais disparaît peu à peu, ne réapparaissant, aussi parfait qu'avant, que lorsque la longueur initiale est rétablie.

La question qui se pose naturellement maintenant est de savoir à quoi correspondent exactement ces états supérieurs de repliement dans lesquels passent les chaînes polypeptidiques quand la supercontraction se produit. Il ne s'agit pas là d'un pliage au hasard, régi par une loi de probabilité, mais de quelque chose de plus régulier et de spécifique, fonction de la distribution particulière des chaînes latérales et de ses relations avec leur entourage physico-chimique. Nous ne possédons à présent aucune réponse directe à cette question — au moins en ce qui concerne le muscle vivant — mais nous avons une hypothèse de travail pleine de promesses qui nous suggère que ces nouveaux plis ne sont simplement que des extensions latérales des plis α. Il faudrait se référer, pour plus amples détails, aux mémoires originaux, mais la conclusion à laquelle ceux-ci aboutissent est que, dans ces états avancés de supercontraction, on peut s'attendre à ce que les chaînes se placent en larges plis disposés transversalement à l'axe de fibre. Nous avions déjà des preuves appuyant cette idée, dans les diagrammes de rayons X de muscles contractés dans l'eau chaude, mais la plus probante découle des recherches sur l'épiderme effectuées par Rudall à Leeds. Je pense que les résultats de Rudall s'avé-

(*) En passant, j'attire l'attention sur les courbes intéressantes obtenues par Woods sur le nylon. Au cours des premiers pour-cent d'extension, les valeurs de $T(\partial K/\partial T)_l$ sont *plus grandes* que celles de K, indiquant que dans cette zone la contribution de l'entropie est suffisamment importante pour déterminer une certaine *compression* des molécules. Ultérieurement, cependant, K dépasse rapidement $T(\partial K/\partial T)_l$ et le poids est finalement presque entièrement supporté par la composante d'énergie interne, c'est-à-dire par les forces inter- et intramoléculaires.

reront de la plus grande importance pour la compréhension des propriétés contractiles du groupe *k-m-f* ; ceux-ci montrent clairement par les rayons X que, après la supercontraction thermique des bandes d'épiderme, et également de préparations orientées d' « épidermine » (protéide fibreux isolé par RUDALL de l'épiderme) de myosine et de fibrinogène, des aggrégats de chaînes en configuration β se trouvent transversalement à l'axe de fibre. De plus, RUDALL a réussi à rendre ce phénomène réversible par action de solutions saturées d'urée, si bien qu'à la fin la préparation redonne le diagramme normal α.

Tout ceci conduit logiquement au concept de protéides « corpusculaires » comme l'ovalbumine, l'hémoglobine, la pepsine, l'édestine, etc., dont les molécules sont effectivement de grands assemblages arrondis, capables de former des cristaux visibles normaux. Dans de telles molécules, on doit s'attendre à ce que les chaînes de polypeptides soient pliées d'une manière encore plus compacte, et c'est ce que nous avons en fait démontré quelques années avant la guerre, quand, à la lumière des études aux rayons X, nous avons montré comment transformer différents protéides cristallisables en fibres artificielles. Les protéides cristallisables sont généralement instables, opérant rapidement leur changement connu sous le nom de « dénaturation », dans lequel ils perdent le plus souvent leurs propriétés hautement spécifiques sans pour cela varier beaucoup de composition chimique — la cuisson d'un œuf en est l'exemple le plus familier —. L'examen aux rayons X révèle que ce processus est essentiellement un processus de désorientation : les chaînes de polypeptides sont libérées de leurs groupements et de leurs associations en plis spécifiques et on peut le plus souvent les retirer à l'état de fibres — fibres élastiques, qui plus est — car des vestiges irréguliers de plis fournissent une base à une haute élasticité, d'une manière analogue au comportement des plis α réguliers du groupe *k-m-f*.

Une nouvelle industrie repose maintenant sur ce fondement académique, bien que l'exploitation commerciale complète ait été malheureusement arrêtée par la guerre. Des travaux complémentaires ont été néanmoins poursuivis et, parmi les nouvelles fibres protidiques artificielles, je mentionnerai l' « Ardil » mis au point par les Imperial Chemical Industries Ltd., en partant des investigations aux rayons X que nous venons de mentionner. L'Ardil est fabriqué à partir de l'arachine, la globuline du germe des arachides, qui est un protéide corpusculaire de poids moléculaire 300 000 environ. Les fibres à partir desquelles, seules ou en combinaison avec la laine ou la viscose, on a déjà fabriqué de nombreux articles, sont chaudes, douces et élastiques — une « laine artificielle » sans écailles superficielles —. Dans ces dernières années, des expériences parallèles ont également été entreprises en Amérique, et la méthode de dénaturation des protéides corpusculaires de LUNDGREN, par action de détersifs à longues chaînes, est spécialement intéressante, car ce procédé semble déplier les chaînes de polypeptides d'une manière particulièrement douce. LUNDGREN et PALMER ont décrit récemment la préparation et les examens aux rayons X de fibres plus résistantes que la laine et provenant d'ovalbumine cristallisable, complétant et terminant ainsi le cycle d'expériences et de raisonnements qui avait débuté avec la laine. En conclusion, le plan général de la structure des protéides, fibreux et corpusculaires, est maintenant bien dépouillé. Beaucoup de détails restent, il est vrai, à ajouter, mais les contours deviennent de plus en plus nets et consistants. Avec l'invention de la rayonne, l'humanité avait découvert comment refaçonner un arbre pour en faire un vêtement, mais maintenant, en partant de molécules de virus, par exemple, il est en principe possible de faire un pardessus en partant d'une épidémie.

DISCUSSION

I) Intervention du Professeur Boivin (Faculté de Médecine de Strasbourg). — Le Professeur BOIVIN rappelle que les recherches sur le phénomène des « mutations dirigées » chez les bactéries (pneumocoques : AVERY et coll. ; colibacilles : BOIVIN et coll.), par des principes inducteurs de nature thymonucléique, conduisent à admettre l'existence de nombreux acides thymonucléiques se séparant les uns des autres par leurs propriétés biologiques, donc certainement aussi par leur nature moléculaire. On peut penser à des différences intéressant la constitution même de la chaîne polynucléotidique (structure « primaire ») ou plutôt son état de plissement et de pelotonnement (structure « secondaire »).

Le Professeur BOIVIN demande si le Professeur ASTBURY a continué les travaux qu'il avait poursuivis avec BELL sur l'acide thymonucléique et s'il a quelque idée quant à la possibilité d'existence de divers acides thymonucléiques.

Réponse du Professeur Astbury. — Je suis heureux que M. le Professeur BOIVIN ait soulevé la question de la structure des acides nucléiques, car c'est une de celles auxquelles je m'intéresse vivement et sur laquelle, si j'en avais eu le temps, j'aurais aimé dire quelques mots à ce colloque. Nous avons à présent terminé nos études aux rayons X sur ce sujet et j'ai récemment fait le point de la situation présente au cours d'une conférence sur les acides nucléiques tenue par la Société de Biologie Expérimentale à Cambridge, en juillet (sous presse). Nous avons pu faire de nouveaux pas en avant dans notre interprétation de la structure du thymonucléate de sodium et du thymonucléate de clupéine, et nous avons également fait connaître les premiers résultats portant sur d'autres polynucléotides, en particulier sur l'acide ribose-nucléique préparé à partir du virus de la mosaïque du tabac. Autant qu'on puisse

l'affirmer à présent, la forme générale de la molécule est probablement la même pour toutes celles-ci, à savoir un empilement de nucléotides plats, espacés d'environ 3,4 Å, mais nous ne possédons encore que peu de connaissances sur leur structure détaillée. A l'intérieur de cette forme générale proposée, il y a naturellement possibilité pour de nombreuses permutations des nucléotides, mais on doit se souvenir qu'il s'agit là d'acides nucléiques isolés, à l'état solide : en combinaison avec des protéides, et dans l'état dissous ou gonflé, il existe également la possibilité de nombreux arrangements différents dans l'espace, tels que, par exemple, des structures du type escalier en colimaçon. A mon avis, le problème de la structure et de la spécificité des acides nucléiques et la nature de leur interaction avec les protéides est l'un des plus importants et des plus urgents de la science moderne. Ce dont on a particulièrement besoin, maintenant, particulièrement pour l'examen aux rayons X, est d'encore plus d'échantillons différents qui soient purs et qui n'aient pas souffert de dégradation par des préparations trop brutales.

II) Intervention de M. Grabar. — Est-ce qu'on ne devrait pas expliquer certaines des propriétés des protéides dont a parlé M. Astbury par la présence de groupes polaires ? La myosine et le fibrinogène, en particulier, contiennent un nombre important de groupes polaires et on peut penser à l'existence de liaisons entre les chaînes peptidiques se faisant par l'intermédiaire de certaines groupes polaires en plus des liaisons -S-S- et des liaisons hydrogènes des groupes -CO-NH-.

Réponse du Professeur Astbury. — Je suis d'accord avec M. Grabar qu'il existe sans aucun doute des liaisons polaires entre les chaînes polypeptidiques, plus spécialement des liaisons du type chlorure de sodium entre les terminaisons latérales acides et basiques des chaînes. J'ai discuté ceci plus ou moins en détail dans différentes communications citées dans les références. Je pense également, ainsi qu'il est mentionné dans le texte, que certains groupements plus spécifiques peuvent être incorporés dans le schéma général du groupe *k-m-f*.

III) Intervention de Mme Dobry-Duclaux. — Qu'est-ce que M. Astbury pense de la théorie de la contraction musculaire de M. Szent Gyorgyi ? Comment M. Astbury fait-il entrer dans son schéma la présence de deux protéines différentes, telles que la myosine et l'actine ? Le fait est que la contraction musculaire in vivo se produit sous l'influence d'une substance spécifique, bien définie, qui est le triphosphate d'adénosine. Szent-Gyorgyi a pu reproduire in vitro une contraction *réversible* de l'acto-myosine précipitée sous l'influence de cette substance. Le nombre de substances qui produisent cette contraction d'une façon *réversible* est très petit, par conséquent on peut admettre qu'ils ont une action spécifique. Je voudrais savoir comment M. Astbury explique cette spécificité.

Réponse du Professeur Astbury. — J'ai fait quelques commentaires sur la théorie de Szent-Györgyi dans la Croonian Lecture que j'ai donnée et le D/ Bailey l'a également discuté dans un article sur « Les protéides structuraux du muscle » qui paraîtra dans le prochain numéro des Annual Reports de la Chemical Society. Bien que Szent-Gyorgyi soit un ami de longue date, je dois avouer que nos résultats ne cadrent pas avec sa théorie. Ceci ne signifie pas que ses recherches sur l'actine et la myosine ne soient pas d'une importance considérable, — ils le sont en réalité — mais il est difficile de voir leur exacte corrélation avec la contraction musculaire. Ses expériences fondamentales, par exemple, dans lesquelles une fibre fortement gonflée d'actomyosine se contracte *dans toutes les directions* sous l'action de l'ATP, ne correspondent pas à la contraction anisotrope du muscle ; elles sont bien plutôt de la nature d'une synérèse consécutive à une perte importante d'eau. L'actine, cependant, que nous avons maintenant étudié aux rayons X, semble être un protéide fibreux nouveau et très intéressant dont les diagrammes de diffraction suggèrent une corrélation avec la myosine du même type que celle existant entre la kératine des plumes et celle des mammifères. En dehors de cela, je ne puis en dire plus pour l'instant.

Quant à l'action spécifique de l'ATP sur la contraction musculaire, je l'ai également discutée dans la Croonian Lecture et autre part. Dans le schéma commun du groupe *k-m-f*, il y a place pour des groupements spéciaux qui, par interaction avec leur entourage physico-chimique spécifique, peuvent entraîner une redistribution des chaînes latérales polaires et non-polaires et entraîner ainsi un état d'empilement plus compact.

BIBLIOGRAPHIE

La plupart des travaux résumés ici sont exposés tout au long dans les articles suivants, où l'on trouvera les diagrammes et les photographies de rayons X originaux ainsi que beaucoup d'autres références.

W. T. Astbury. — « The forms of biological molecules ». *Etudes sur la croissance et la forme*, p. 309 (Oxford University Press, 1945).

W. T. Astbury. — « La structure des fibres biologiques et le problème du muscle ». Croonian Lecture, *Proc. Roy. Soc.*, B. (sous presse).

W. T. Astbury. et S. Dickinson. — « Études aux rayons X de la structure moléculaire de la myosine ». *Proc. Roy. Soc.* B. **129**, 307 (1940).

W. T. Astbury. — « La structure moléculaire des fibres du groupe collagène ». *J. Inst. Soc. Leather Trades' Chemists*, **24**, 69 (1940).

W. T. Astbury et F. O. Bell. — « Nature du pli intramoléculaire dans l'α-myosine et l'α-kératine ». *Nature*, **147**, 696 (1941).

W. T. Astbury. — « Rayons X et stoïchiométrie des protéides, avec une étude spéciale de la structure du groupe kératine-myosine ». *J. Chem. Soc.*, 337 (1942).

W. T. Astbury. — « Rayons X et stoïchiométrie des protéides ». *Progrès de la science des enzymes*, vol. III, p. 63 (Interscience, New York, 1943).

K. Bailey ,W. T. Astbury et K. M. Rudall. — « La fibrine et le fibrinogène en tant que membre du groupe kératine-myosine, et la nature du caillot sanguin ». *Nature*, **151**, 716 (1943).

W. T. Astbury. — « Fibres protidiques artificielles : leur conception et leur préparation ». *Nature*, **155**, 501 (1945).

H. J. Woods. — « Entropie et élasticité de la kératine et de la myosine ». *Nature*, **157**, 229 (1946). Voir aussi *J. Colloid Science*, **1**, 407 (1946).

C. S. Whewell et H. J. Woods. — « Un phénomène de contraction réversible dans les poils de mammifères ». *Nature*, **154**, 546 (1944). Voir aussi Congrès sur les protéides fibreux, *Soc. Dyers et Colourists*, p. 50 (1946).

K. Bailey. — « La tropomyosine, un nouveau protéide asymétrique, composant du muscle ». *Nature*, **157**, 368 (1946). Voir aussi *Biochem. J.*, **41** (1947).

K. M. Rudall. — « La structure des protéides de l'épiderme ». Congrès sur les protéides fibreux, *Soc. Dyers et Colourists*, p. 15 (1946).

I. MacArthur. — « Structure de l'α-kératine ». *Nature*, **152**, 38 (1943).

THÉORIE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS DE MOLÉCULES EN CHAÎNE

Par Maurice L. HUGGINS

Communication N° 1124 des Kodak Research Laboratories Rochester, N. Y., U. S. A.

1. **Introduction.** — Il est à l'heure actuelle généralement démontré que les propriétés à l'équilibre des solutions de molécules en longues chaînes montrent des écarts assez importants avec celles qui résulteraient des lois classiques, si celles-ci, applicables aux solutions de petites molécules, étaient encore valables dans ce cas. On peut attribuer ces écarts aux grandes dimensions des molécules dissoutes, à leurs formes, à leur flexibilité ou à ces trois caractères réunis.

L'auteur [1] (suivi par plusieurs autres [2, 3, 4, 5, 6]) qui arrivèrent pratiquement aux mêmes conclusions quoiqu'utilisant des méthodes mathématiques différentes) a mis sur pied une théorie des solutions de molécules en chaîne, sur la base de laquelle on peut prévoir leurs propriétés thermodynamiques — pressions osmotiques, solubilité, etc... — en fonction du nombre relatif et des caractéristiques des molécules mises en jeu. Cette théorie est brièvement expliquée et discutée dans le présent mémoire.

2. **Développement de la théorie.** — Considérons tout d'abord un modèle de solution hypothétique comprenant des molécules de solvant sphériques et des molécules de soluté en longues chaînes, ces dernières consistant en « sous-molécules » sphériques, ayant chacune la dimension d'une molécule de solvant. Nous supposerons qu'il n'existe pas de différences entre les énergies d'interaction de deux molécules de solvant, d'une molécule de solvant et d'une « sous-molécule » de soluté et de deux sous-molécules de soluté (à l'exception des interactions de liaisons chimiques qui relient ces sous-molécules entre elles pour donner des chaînes). Nous posons en principe que l'entropie de mélange d'un solvant réel et de molécules en longues chaînes, dans le cas où il n'existe pas de chaleur de mélange, est approximativement celle que l'on peut calculer d'une manière statistique pour ce modèle idéal en supposant que les N_1 molécules de solvant et les nN_2 sous-molécules du soluté sont distribuées au hasard (autant qu'il est possible sans rompre les chaînes) parmi les $N = N_1 + nN_2$ positions équivalentes.

On peut remarquer qu'il n'est pas supposé que l'entropie d'une solution réelle soit entièrement cette entropie de distribution des unités dans les positions possibles, mais seulement que l'influence sur les autres contributions de l'entropie, de la concentration, soit négligeable.

La pression osmotique d'une solution, comme beaucoup de ses propriétés, peut être reliée directement à l'activité (α_1) du solvant par des équations thermodynamiques simples. Cette activité est elle-même reliée à l'entropie partielle molaire de dilution ($\Delta\overline{S}_1$) et à la chaleur partielle molaire de dilution ($\overline{L}_1$), par l'équation :

$$(1) \qquad \text{Log}\ \alpha_1 = -\frac{\Delta\overline{S}_1}{R} + \frac{\overline{L}_1}{RT}$$

où R est la constante des gaz, égale au nombre d'Avogadro (N_A) que multiplie la constante de Maxwell-Boltzman (K). Pour notre premier modèle de solution, nous allons supposer que la chaleur de dilution est nulle et calculer l'entropie molaire de dilution. Celle-ci est égale au produit de la variation d'entropie de la solution par molécule de solvant ajoutée, la quantité de soluté restant constante, par le nombre d'Avogadro N_A :

$$(2) \qquad \Delta\overline{S}_1 = N_A \left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{N_2}.$$

L'entropie de la solution modèle est déduite de l'équation :

$$(3) \qquad S = K\ \text{Log}\ \Phi = \frac{R}{N_A}\ \text{Log}\ \Phi$$

dans laquelle Φ est le nombre de manières *différentes* selon lesquelles les molécules et les sous-molécules peuvent se distribuer dans toutes les positions possibles.

Pour obtenir Φ nous placerons (hypothétiquement) les sous-molécules et les molécules, une à la fois, dans le volume occupé par la solution, et nous compterons le nombre de positions possibles pour chaque nouvelle unité ajoutée. Le produit de tous ces nombres est le nombre total de configurations. Il doit être divisé par $N_1 ! N_2 ! 2^{N_2}$ pour obtenir Φ, nombre de configurations *différentes*, ces facteurs intervenant par suite du fait que toutes les molécules N_1 du solvant sont identiques, ainsi que les N_2 molécules du soluté, et qu'il existe deux manières de distribuer les sous-molécules de chaque molécule de soluté sans changer la distribution. (En effet, avec les molécules symétriques que nous avons supposées, l'inversion d'une molécule, bout à bout, ne donne pas un arrangement différent.) Ceci se représente mathématiquement par :

$$(4) \qquad \Phi = \frac{\Pi \nu_{ij} \cdot \Pi \nu_l}{N_1 ! \, N_2 ! \, 2^{N_2}}$$

où ν_{ij} est le nombre de positions possibles pour la $j^{\text{ème}}$ sous-molécule de la $i^{\text{ème}}$ molécule de soluté, et ν_l le nombre de positions possibles pour la $l^{\text{ème}}$ molécule du solvant.

La première sous-molécule de la première molécule de soluté peut être placée dans chacune des N positions ; donc,

$$(5) \qquad \nu_{11} = N.$$

La seconde sous-molécule de la première molécule de soluté doit se placer dans l'une des Z positions adjacentes à celle occupée par la première sous-molécule. D'où,

$$(6) \qquad \nu_{12} = Z.$$

La troisième sous-molécule de cette molécule de soluté doit se placer dans une position voisine de la seconde sous-molécule, mais l'une de celles-ci est à éliminer par suite de la présence de la première sous-molécule qui l'occupe déjà. Dans les molécules réelles les possibilités seraient beaucoup moins nombreuses par suite des limitations introduites par les angles de liaisons). Nous écrivons donc :

$$(7) \qquad \nu_{13} = Y$$

où Y est égal ou inférieur à $Z - 1$.

La quatrième et les sous-molécules suivantes ont moins que Y positions possibles, en moyenne, puisque certaines de ces positions peuvent être occupées par des sous-molécules déjà placées. Cependant pour simplifier le raisonnement présent, nous poserons

$$(8) \qquad \nu_{ij} \approx Y \qquad \text{pour} \qquad 3 < j \leq n.$$

Lorsque toutes les sous-molécules de la première molécule de soluté sont placées, nous plaçons la première sous-molécule de la seconde molécule. Étant donné que n places sont déjà occupées,

$$(9) \qquad \nu_{21} \approx N - n = N\left(1 - \frac{n}{N}\right).$$

(Nous négligeons ici le fait qu'une position inoccupée entourée seulement de positions occupées est également inaccessible ; si en effet la sous-molécule 1 y était placée, il n'y aurait pas de place pour la sous-molécule 2.)

Pour la seconde et les autres sous-molécules de la seconde molécule du soluté, on obtient :

$$(10) \qquad \nu_{22} \approx Z\left(1 - \frac{n}{N}\right)$$

et

$$(11) \qquad \nu_{2j} \approx Y\left(1 - \frac{n}{N}\right) \qquad \text{pour} \qquad 2 < j \leq n.$$

En continuant de cette manière, on trouve pour les sous-molécules de la $i^{\text{ème}}$ molécule de soluté :

$$(12) \qquad \nu_{i1} \approx N - (i-1)n = N\left[1 - \frac{(i-1)n}{N}\right]$$

$$(13) \qquad \nu_{i2} \approx Z\left[1 - \frac{(i-1)n}{N}\right]$$

$$(14) \qquad \nu_{ij} \approx Y\left[1 - \frac{(i-1)n}{N}\right] \qquad \text{pour} \qquad 2 < j \leq n.$$

Lorsque toutes les molécules de soluté sonr placées, on distribue les molécules de solvant, une par une, parmi les positions restantes. Pour celle-ci :

$$(15) \qquad \nu_1 = N - nN_2 = N_1$$

$$(16) \qquad \nu_2 = N_1 - 1$$

$$(17) \qquad \nu_3 = N_1 - 2$$

$$(18) \qquad \nu_l = N_1 - (l-1).$$

Nous avons maintenant obtenus des expressions pour tous les ν_{ij} et ν_l en fonction des N_1, N_2, n, Z et Y. En les multipliant ensemble, nous en tirons Φ par l'équation (4) ; en utilisant alors les équations (3) et (2) on obtient :

$$(19) \qquad \frac{\Delta \overline{S}_1}{R} \approx -\text{Log}\left(\frac{N_1}{N}\right) - \left(1 - \frac{1}{n}\right)\frac{nN_2}{N}$$

$$\approx -\text{Log}\, V_1 - \left(1 - \frac{1}{n}\right)V_2$$

dans laquelle V_1 et V_2 représentent les fractions en volume du solvant et du soluté dans la solution.

Si, dans le calcul précédent, les facteurs de correction que nous avons mentionnés sont introduits, l'équation obtenue pour $\Delta \overline{S}_1/R$ serait la même, à

l'exception de l'addition de termes de puissances supérieures de V_2 :

$$(20)\quad \frac{\overline{\Delta S_1}}{R} \approx -\mathrm{Log}\, V_1 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) V_2 - \mu_s V_2^2 - \mu'_s V_2^3 - \cdots$$

μ_s et μ'_s sont des fonctions compliquées de Z et de la forme géométrique des chaînes, avec une légère corrélation avec n. Dans la plupart des solutions réelles, le terme μV_2^2, au moins, est loin d'être négligeable, sauf pour les solutions très diluées.

Pour le modèle que nous avons choisi, le nombre de sous-molécules dans chaque molécule de soluté est égal au rapport des volumes (molaire partiel) des molécules du soluté et du solvant.

$$(21)\quad n = \frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}.$$

Il est raisonnable de penser que l'équation (20), avec cette substitution, est applicable aux solutions de molécules à longues chaînes réelles, pour lesquelles la chaleur de mélange est nulle. Pour de telles solutions, on déduit donc des équations (1), (20), et (21) les relations suivantes :

$$(22)\quad \mathrm{Log}\, \alpha_1 = \mathrm{Log}\, V_1 + \left(1 - \frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2}\right) V_2 + \mu_s V_2^2 + \mu'_s V_2^3 + \cdots$$

que l'on peut également écrire sous la forme :

$$(23)\quad \alpha_1 = V_1 \exp. \left[\left(1 - \frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2}\right) V_2 + \mu_s V_2^2 + \mu'_s V_2^3 + \cdots\right].$$

Pour les solutions de molécules en chaîne, cette relation doit remplacer la loi de RAOULT qui n'est applicable, en toute rigueur, qu'aux solutions composées de molécules de solvant et de soluté de mêmes dimensions (et sans chaleur de mélange).

Pour un modèle de solution contenant des molécules de soluté de longueurs de chaîne différentes, un calcul théorique semblable à celui que nous avons développé précédemment conduit à une équation pour l'entropie de mélange exactement semblable à l'équation (20) excepté le remplacement de n par la valeur moyenne $\overline{n}$. On peut donc appliquer les équations (22) et (23) si l'on utilise pour $\overline{V}_2$ la valeur moyenne du volume molaire partiel du soluté.

L'équation (22) peut immédiatement se mettre sous la forme suivante :

$$(24)\quad \mathrm{Log}\, \alpha_1 = -\left(\frac{1}{n}\right) V_2 - \left(\frac{1}{2} - \mu_s\right) V_2^2 - \left(\frac{1}{3} - \mu'_s\right) V_2^3 - \cdots$$

Et la loi de RAOULT peut d'une manière correspondante s'écrire sous la forme :

$$(25)\quad \mathrm{Log}\, \alpha_1 = \mathrm{Log}\left(\frac{N_1}{N_1 + N_2}\right) = -\left(\frac{1}{n}\right) V_2 - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{2n^2}\right) V_2^2 - \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n^2} - \frac{1}{3n^3}\right) V_2^3 - \cdots$$

$$(26)\quad \approx -\left(\frac{1}{n}\right) V_2 - \left(\frac{1}{n}\right) V_2^2 - \left(\frac{1}{n}\right) V_2^3 - \cdots$$

pour n grand.

Les équations (24) et (25) sont identiques pour $n = 1$ (quand $\mu_s = \mu'_s = 0$), mais pour les grandes valeurs de n, les coefficients du terme en V_2^2 et des termes supérieurs diffèrent fortement.

3. Effets de l'énergie d'interaction. — Dans les solutions réelles les énergies d'attraction : *a*) entre deux molécules de solvant, *b*) entre une molécule de solvant et une section d'une molécule en chaîne de soluté ayant le même volume, et *c*) entre deux sections ainsi définies d'une molécule de soluté, sont rarement identiques. Par suite de ceci, il existe une chaleur de mélange finie, lorsqu'on combine le solvant et le soluté pour former la solution. Cette chaleur de mélange contribue directement à l'énergie libre de la solution et ainsi aux activités de ses composants.

On peut montrer ([8], [9]) que cette contribution directe à Log α_1 (voir l'équation 1) est de la forme :

$$(27)\quad \frac{\overline{L}_1}{RT} = \mu_H V_2^2 + \mu'_H V_2 + \cdots$$

Ces termes doivent être ajoutés à ceux correspondant à la contribution de l'entropie à Log α_1. Il n'est cependant pas correct de supposer que cette contribution d'entropie soit exactement la même que celle calculée pour le modèle dans lequel $\overline{L_1} = 0$, puisque toutes les positions ne sont pas également probables. Si $\overline{L_1}$ est positif, les éléments semblables (molécules de solvant ou sous-molécules de soluté) ont tendance à être voisins les uns des autres ; si $\overline{L_1}$ est négatif, chaque type d'élément cherche à s'entourer des éléments de l'autre type. En modifiant le calcul théorique pour tenir compte de telles préférences, on obtient ([1d], [4], [6], [7]) des équations semblables à celles que nous avons obtenues plus haut (équations 20 et 22) pour l'entropie de mélange et sa contribution à Log α_1, mais avec des valeurs différentes des μ_s (et des μ'_s, etc...). Toutes choses étant égales, plus la chaleur de mélange sera grande, plus grande sera l'entropie de mélange ; une valeur positive de μ_H

est accompagnée par une diminution (plus petite) de la valeur de μ_s.

Avec ou sans chaleur de mélange finie, nous obtenons donc à partir des équations (1), (22) et (27) :

$$(28)\quad \mathrm{Log}\,\alpha_1 = \mathrm{Log}\,V_1 + \left(1 - \frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2}\right) V_2 + (\mu_s + \mu_H)V_2^2 + (\mu'_s + \mu'_H)V_2^3 + \cdots$$

ou

$$(29)\quad \mathrm{Log}\,\alpha_1 \approx \mathrm{Log}\,V_1 + \left(1 - \frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2}\right)V_2 + \mu V_2^2$$

dans laquelle

$$(30)\quad \mu = \mu_s + \mu_H.$$

L'équation (29) a été vérifiée ([1c, 1d, 7, 10]) en se servant d'un grand nombre de résultats expérimentaux sur les solutions de hauts polymères et l'on a trouvé que l'accord était bon. La valeur μ caractéristique d'un système peut être déterminée à partir de la variation de la pression osmotique avec la concentration ou par l'une quelconque de nombreuses autres propriétés. Elle est à peu de chose près indépendante du poids moléculaire moyen du soluté, mais, comme on pouvait s'y attendre, dépend de la température et de la nature chimique à la fois du solvant et du soluté.

4. Solutions de grandes molécules sphériques. — Il n'est pas évident *a priori* de voir, d'après le calcul des équations (22) (ou 23), dans quelle proportion l'écart avec la loi de Raoult dépend de la dimension des molécules du soluté, dans quelle proportion il résulte de leurs formes et dans quelle proportion également il est dû à leur flexibilité. Pour résoudre ce problème d'une manière partielle, on a calculé des équations pour l'entropie de mélange et les valeurs qui lui sont reliées dans le cas de solutions de grandes molécules sphériques de soluté, dans des petites molécules sphériques de solvant.

Comme précédemment, nous considérerons N_1 molécules de solvant et N_2 de soluté dans un volume contenant $N = N_1 + nN_2$ positions équivalentes. On suppose que chaque molécule de solvant est sphérique et n'occupe qu'une position. Chaque molécule de soluté est supposée consister en n sous-molécules sphériques, maintenues rigidement ensemble en formant un arrangement analogue à celui des positions, la forme de la molécule totale étant *grosso-modo* celle d'une sphère. Quand n est très grand, cette approximation est très faible. Nous appellerons r_2 le rayon de cette sphère.

La sous-molécule centrale de la première molécule du soluté peut être placée dans chacune des N positions :

$$(31)\quad \nu_{11} = N.$$

Nous prendrons comme deuxième sous-molécule de cette première molécule de soluté l'une de celles qui est adjacente à la première sous-molécule (centrale). Elle peut se placer dans l'une des Z positions :

$$(32)\quad \nu_{12} = Z.$$

La troisième sous-molécule peut être l'une quelconque des autres, non en ligne avec les deux premières. Elle a Y positions possibles, ce nombre dépendant de la symétrie de la distribution des positions

$$(33)\quad \nu_{13} = Y.$$

(Comme nous le verrons, les valeurs numériques de Y et de Z sont sans importance car elles s'éliminent.)

Avec ces trois sous-molécules placées, les positions de toutes les autres sont, pour cette molécule, définitivement déterminées :

$$(34)\quad \nu_{1j} = 1 \quad \text{pour} \quad 3 < j \leqslant n.$$

Pour la première sous-molécule (centrale) de la seconde molécule, seules sont possibles les positions qui se trouvent à l'extérieur d'une sphère de rayon $2r_2$ centrée au centre de la première sous-molécule. (Autrement, des sous-molécules appartenant à la première et à la seconde molécule de soluté seraient forcées d'occuper des positions identiques.)

Il en résulte :

$$(35)\quad \nu_{21} = N - 8n.$$

Le nombre de possibilités pour les autres sous-molécules de la seconde — ou de toutes les autres — molécule de soluté, est le même que pour la première :

$$(36)\quad \nu_{i2} = Z$$

$$(37)\quad \nu_{i3} = Y$$

$$(38)\quad \nu_{ij} = 1 \quad \text{pour} \quad 3 < j \leqslant n.$$

La sous-molécule centrale de la troisième molécule de soluté peut être placée dans une position quelconque qui ne soit pas à l'intérieur d'une sphère de rayon $2r_2$ centrée sur l'une ou l'autre des deux molécules déjà placées. D'où :

$$(39)\quad \nu_{31} = N - 2\cdot 8n + m_{12}$$

dans laquelle m_{12} est le nombre moyen des positions communes à deux sphères de rayon $2r_2$, à la seule condition que ces deux sphères aient leurs centres placés au hasard dans des positions qui soient au moins à une distance de $2r_2$. Pour une distance quel-

conque donnée, S, entre les centres de ces deux sphères, on peut déduire le nombre de positions communes aux deux comme étant :

$$m_s = n\left(8 - \frac{3s}{r_2} + \frac{s^3}{16r_2^3}\right). \tag{40}$$

La probabilité que les deux centres soient à une distance comprise entre S et S + dS est :

$$dp_s = \frac{3ns^2ds}{r_2^3(N - 8n)}. \tag{41}$$

En intégrant :

$$m_{12} = \int_{S=2r_2}^{4r_2} m_s dp_s = \frac{34n^2}{N - 8n}. \tag{42}$$

Et en substituant dans l'équation (39), on obtient :

$$\nu_{31} = N - 2 \cdot 8n + \frac{34n^2}{N - 8n}. \tag{43}$$

Le nombre moyen de positions possibles pour la sous-molécule centrale de la quatrième molécule de soluté est

$$\nu_{41} = N - 3 \cdot 8n + m_{12} + m_{13} + m_{23} - m_{123} \tag{44}$$

dans laquelle m_{12}, m_{13} et m_{23} sont les nombres moyens de positions communes aux volumes des sphères de rayon $2r_2$ centrées respectivement autour des molécules 1 et 2, 1 et 3 et 2 et 3 ; et m_{123} est le nombre moyen de positions communes à ces trois sphères au même instant.

Une équation pour m_{12} a déjà été donnée. Des raisonnements similaires donnent pour m_{13} et m_{23} l'équation :

$$m_{13} = m_{23} = \frac{34n^2}{N - 2 \cdot 8n}. \tag{45}$$

On peut montrer que m_{123} doit être donné par l'équation

$$m_{123} = \frac{\gamma n^3}{(N - 8n)(N - 2 \cdot 8n)}. \tag{46}$$

dans laquelle γ est un nombre. Un calcul approché montre qu'il a pour valeur 107 environ. En substituant dans l'équation (44) on obtient :

$$\nu_{41} = N - 3 \cdot 8n + \left(\frac{34}{N - 8n} + \frac{2 \cdot 34}{N - 2 \cdot 8n}\right)n^2 - \frac{\gamma}{(N - 8n)(N - 2 \cdot 8)} n^3. \tag{47}$$

Des considérations similaires conduisent à l'expression suivante pour le nombre de positions possibles pour la première sous-molécule de la $i^{\text{ème}}$ molécule de soluté, quand i est grand :

$$\nu i_1 = N - 8in + 34n^2 \sum_{h=1}^{h=i} \frac{h}{N - 8hn} - \gamma n^3 \sum_{h=1}^{h=i} \sum_{g=1}^{g=h} \frac{g}{(N - 8gn)(N - 8hn)} + \delta n^4 \sum_{h=1}^{h=i} \sum_{g=1}^{g=h} \sum_{f=1}^{f=g} \frac{f}{(N - 8fn)(N - 8gn)(N - 8hn)}. \tag{48}$$

(Le coefficient de n^4 est déduit de la forme des coefficients de n, n^2, et n^3.)

Une fois que toutes les molécules de soluté ont été placées, les positions restantes sont remplies, une par une, par les molécules de solvant. Pour celles-ci :

$$\nu_1 = N_1 \tag{49}$$

$$\nu_2 = N_1 - 1 \tag{50}$$

$$\nu_3 = N_1 - 2 \tag{51}$$

$$\nu_l = N_1 - (l - 1). \tag{52}$$

Comme dans le cas des molécules en chaîne, le nombre total de moyens de distribuer les molécules et les sous-molécules est obtenu en multipliant tous les ν. Pour obtenir le nombre de moyens différents, on divise ce produit par N_1 !, par N_2 !, par Z^{N_2} et par Y^{N_2} :

$$\Phi = \frac{\Pi \nu_{ij} \Pi \nu l}{N_1 !\, N_2 !\, Z^{N_2} Y^{N_2}}. \tag{53}$$

La substitution et l'emploi des équations (2) et (3) conduisent au résultat suivant :

$$\frac{\Delta \bar{S}_1}{R} = \frac{1}{n}\left[V_2 + 4V_2^2 + 10V_2^3 + \left(298 - \frac{\gamma}{8}\right)V_2^4 + \cdots\right] \tag{54}$$

Si $\bar{L}_1$ est égal à zéro, nous obtenons, d'après l'équation (1)

$$\operatorname{Log} \alpha_1 = -\left(\frac{1}{n}\right)V_2 - \left(\frac{4}{n}\right)V_2^2 - \left(\frac{10}{n}\right)V_2^3 - \left(298 - \frac{\gamma}{8}\right)V_2^4 - \cdots \tag{55}$$

La comparaison avec les équations (24) et (26) montre que, pour des grandes valeurs de n, une solution de molécules sphériques rigides obéit d'une manière plus approchée à l'équation de la loi de Raoult qu'à celle calculée pour des molécules flexibles en chaînes à forme déterminée par une loi de probabi-

lité * — à moins que l'on n'introduise dans cette dernière une valeur de μ_s égale à 1/2 —. Les grands écarts à la loi de Raoult qui sont observés pour les solutions de molécules à longues chaînes sont donc dus principalement à leurs formes ou à leur flexibilité, plutôt qu'à leur grande taille, à l'exception possible des cas dans lesquels la valeur de μ, obtenue dans l'hypothèse que l'équation (29) est toujours valable, est d'environ un demi.

Pour séparer les effets de la forme et de la flexibilité, nous sommes en train de faire un calcul semblable au précédent pour une solution de grandes molécules en forme de bâtonnets. Mais les résultats ne sont pas encore susceptibles d'être exposés.

Résumé. — Nous avons donné une manière simple pour obtenir les équations donnant l'entropie de mélange et les activités du solvant dans une solution de molécules en chaînes statistiques ayant une chaleur de mélange nulle. Les modifications que l'on doit apporter aux cas de solutions ayant des chaleurs de mélange finies sont brièvement discutées.

Nous avons également obtenu des équations pour les solutions de grandes molécules sphériques et nous les avons comparées aux équations de la loi de Raoult et à celles des molécules en chaînes statistiques.

Rochester, New York, 22 octobre 1946.

DISCUSSION

I) **Intervention de M. Magat.** — Parmi les nombreuses conséquences pratiques de la théorie de Huggins étendue au cas des solutions polydisperses (**), je voudrais en signaler une qui offre une possibilité de détermination rapide du poids moléculaire moyen « en nombre ».

On peut montrer que le μ_c correspondant à la limite de précipitation (c'est-à-dire à la première apparition de trouble) ne dépend, à concentration et température constantes, que du poids moléculaire moyen en nombre et non pas de la distribution des poids moléculaires :

$$\mu_c = \frac{1}{2}\left[1 + \left(\frac{1}{\overline{m}_N}\right)^{1/2}\right]^2$$

m_N étant le rapport du volume molaire du polymère de poids moléculaire M, au volume molaire du solvant. Diverses valeurs de μ peuvent être obtenues d'une manière continue, en ajoutant à un bon solvant des quantités croissantes de précipitant. Il doit donc être possible d'établir une courbe donnant la quantité de précipitant nécessaire pour provoquer la précipitation, en fonction du poids moléculaire moyen en nombre (tel qu'il est donné par la pression osmotique. par exemple). Une fois une telle courbe établie, on peut s'en servir pour déterminer rapidement le poids moléculaire moyen d'un polymère.

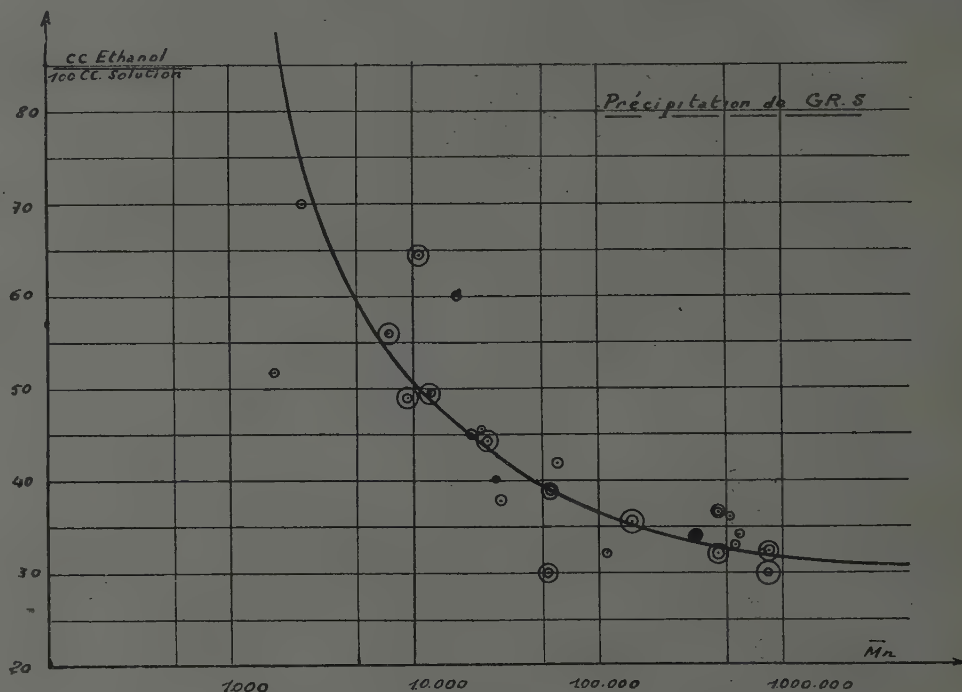


Fig. 1.

La courbe ci-jointe a été obtenue dans mon laboratoire par M[lle] Lacau ; elle montre les résultats de quelques essais préliminaires sur la précipitation de G. R. S. en solution dans le toluène par addition d'éthanol. Le point ● correspond au polymère non fractionné, les points ⊙ aux fractions obtenues à partir de ce dernier et les points ○ à des fractions plus étroites obtenues par le fractionnement de la précédente. On voit que, tout au moins pour les poids moléculaires élevés et moyens, l'accord est satisfaisant. Un travail est en cours dans mon laboratoire pour mettre cette technique au point.

Réponse du D[r] Huggins. — Il est important de distinguer entre : 1) μ_c valeur critique de μ au-dessous de laquelle la solution ne se séparera pas en deux phases, *quelle que soit la concentration* ; 2) μ_p valeur de μ pour laquelle la séparation en phases se produit lorsque la concentration (par exemple $V_2 \equiv$ à la fraction en volume du polymère dans le mélange

(*) Par abréviation, l'expression « kinked-chain » dont la signification est donnée ci-dessus sera dorénavant traduite par « chaîne statistique ».

(Note du Traducteur.)

(**) R. L. Scott et M. Magat. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 172 (1945).

polymère-solvant-précipitant) a une valeur constante donnée ; et 3) μ'_p valeur de μ pour laquelle la séparation en phases se produit quand on ajoute le précipitant à une solution de polymère dans le solvant (diminuant ainsi v_2). Les relations entre μ_c, μ'_p et μ_p sont illustrées par la figure suivante (*).

v_2 peut être remplacé par la concentration exprimée en autres unités et μ par le rapport :

$$\gamma = \frac{\text{précipitant}}{\text{solvant + précipitant}}$$

sans modifier d'une manière appréciable les relations qualitatives.

Les courbes de cette figure sont les courbes théoriques pour des solutions de polymères de *poids moléculaire uniforme* c'est-à-dire pour $m_N \equiv \overline{V}_2/\overline{V}_1$. (Pour simplifier, on peut prendre V_1 comme indépendant de la fraction du précipitant.) Pour un polymère ayant une distribution de poids moléculaires, les courbes théoriques varient avec cette distribution. La valeur critique de μ, μ_c, dépend de la moyenne arithmétique des poids moléculaires suivant une équation donnée par le Dr Magat.

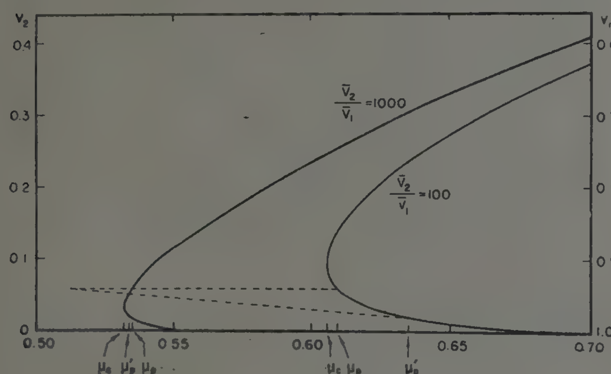


Fig. 2.

D'un autre côté, μ_p et μ_p doivent varier avec la distribution. Ceci est vraisemblablement la raison principale de la dispersion des points expérimentaux dans sa figure, puisque les ordonnées représentent, à une échelle inconnue, une mesure de μ'_p.

En mesurant μ'_p (ou le rapport correspondant γ'_p) pour une série de concentrations initiales différentes (polymère/solvant) il doit être possible, sans beaucoup de travail, de déterminer μ_c (ou γ_c) pour un échantillon de polymère quelconque. Ceci donne un moyen relativement rapide de trouver le moyenne arithmétique des poids moléculaires d'un polymère, une fois établie la courbe relative à μ_c (ou γ_c) pour le système approprié polymère-solvant-précipitant. L'auteur compte vérifier ceci expérimentalement très prochainement.

Intervention du Dr Doty. — Il est peut-être important de signaler que le Dr B. Zimm (*J. Chem. Phys.*, 14, 164, 1946) a pu expliquer récemment avec un assez bon succès les propriétés des solutions de polymère au moyen des fonctions de distribution moléculaires. Dans ce cas le modèle utilisé se rapprochait plus du schéma continu de l'état liquide que d'un modèle réticulaire. Un calcul correspondant à celui de M. Huggins pour de grandes sphères a conduit à un résultat identique. De plus, le résultat obtenu dans le cas de longues baguettes a montré que cet effet était sept fois plus important que dans le cas des grandes sphères.

Au cours de cette étude des solutions de polymères, nous avons été amené à considérer d'une manière légèrement différente les causes de la déviation aux lois de van t'Hoff des solutions diluées. Ici, l'attention doit être attirée sur la manière avec laquelle la configuration moléculaire affecte les contacts polymère-polymère, ou, d'une manière plus précise, comment un point donné de la surface de la molécule est protégé des contacts intra- ou intermoléculaires. Supposons pour le moment qu'il n'y ait pas d'effets calorifiques, lorsque la molécule du soluté est de la même dimension que la molécule du solvant, il n'y a pas de protection possible ; la courbe des pressions osmotiques est horizontale. Si la molécule du soluté est une large sphère, tout point est protégé par l'ensemble de la molécule qui se trouve derrière lui. Cette faible valeur de protection se reflète dans une légère augmentation de la pente de la courbe de pression osmotique, comme l'ont calculé Zimm et Huggins. On réalise facilement que le mouvement brownien d'une longue molécule en forme de bâtonnet tendra à empêcher les autres molécules d'atteindre un point particulier ; ce point est donc mieux protégé que s'il était sur une large sphère et par conséquent la pente de la courbe de pression osmotique est sept fois plus grande que dans le cas de la sphère. Lorsqu'on arrive aux molécules flexibles de polymère, cet effet est fortement augmenté, car les portions enroulées voisines de la chaîne possèdent un pouvoir de protection important. D'ou s'ensuit l'augmentation marquée dans la pente observée pour les solutions de polymères. Cette représentation nous indique immédiatement les effets tels ceux de la ramification sur la pente des courbes de pression osmotique. La ramification indique que des portions de polymère sont concentrées dans l'espace et donc que les contacts polymère-polymère seront augmentés ; par conséquent la pente diminuera. Nous avons trouvé que cet effet était très significatif dans des expériences récentes.

Si la chaleur de dilution est positive, les contacts polymère-polymère sont favorisés et la pente des courbes de pression osmotique diminue ; il se produit l'inverse si la chaleur est négative. On voit donc ainsi combien cette représentation grossière permet d'expliquer qualitativement les faits, l'explication quantitative permettant d'augurer de plus amples renseignements sur les détails intéressants des solutions de polymères.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. L. Huggins. — *a*) *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941) ;
b) *J. Phys. chem.*, **46**, 151 (1942) ;
c) *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 1, (1942) ;
d) *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **44**, 431 (1943) ;
e) *Polymer Bull.*, **1**, 25 (1945).

(2) P. J. Flory. — *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941) ;
J. Chem. Phys., **10**, 51 (1942) ;
J. Chem. Phys., **12**, 425 (1944).

(3) A. R. Miller. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **39**, 54, 131 (1943).

(4) T. Alfrey et P. Doty. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 77 (1945).

(5) R. L. Scott et M. Magat. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 172 (1945).

(6) W. J. C. Orr. — *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 320 (1944).

(7) M. L. Huggins. — Résultats non publiés.

(8) A. W. Porter. — *Trans. Faraday Soc.*, **16**, 336 (1921).

(9) A. J. Staverman et J. H. Van Santen. — *Rec. trav. Chim.*, **60**, 76 (1941).

(10) M. L. Huggins. — *a*) *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 1, (1942) ;
b) *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **44**, 431 (1943) ;
c) *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1712 (1942) ;
d) *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 216 (1943) ;
e) *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 980 (1943) ;
f) *Cellulose and cellulose derivatives.* Ed. E. Ott, New York (1943).

(*) Voir Huggins. — « Cellulose et dérivés de la cellulose », édité par E. Ott, *Interscience Publishers*, New York, 1943, p. 905.

SUR L'INCOMPATIBILITÉ ET LA DÉMIXTION DES MACROMOLÉCULES (*)

Par Mme A. DOBRY
(Institut de Biologie Physico-chimique, Paris)

L'incompatibilité des hauts polymères entre eux a été observée depuis longtemps, notamment par tous ceux qui s'occupent de vernis et de peintures. On la reconnaît à ce que les films obtenus ne sont pas homogènes, mais troubles et opaques, et ont des propriétés mécaniques inférieures à celles des films formés par les constituants isolés. Mais on obtient souvent des films troubles, même en présence d'un seul constituant, de sorte que la détermination de l'incompatibilité manque de précision.

L'incompatibilité se manifeste beaucoup plus nettement en solution qu'à l'état solide. En effet, lorsque les deux hauts polymères sont incompatibles, leurs solutions dans le même solvant, à la condition que leurs concentrations soient suffisamment grandes, se séparent (démixtent). On obtient d'abord une solution louche dans laquelle on distingue à la loupe des petites gouttelettes en suspension ; puis ces gouttelettes se réunissent ; à la fin on a deux phases liquides distinctes, avec un ménisque interfacial horizontal bien net et visible.

Nous avons étudié la compatibilité de 11 hauts polymères, tels que :

Méthylcellulose,
Acétate de cellulose,
Nitrocellulose,
Éthylcellulose,
Benzylcellulose,
Polystyrolène,
Acétal de polyvinyle,
Acétate de polyvinyle,
Alcool polyvinylique,
Méthacrylate de méthyle,
Caoutchouc,

en fonction de leur poids moléculaire et en présence de divers solvants et de quelques plastifiants, en tout 78 systèmes. Pour 10 systèmes, les zones de démixtion ont été déterminées en fonction de la concentration des constituants et portées sur des diagrammes triangulaires.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1) Sur les 35 couples essayés de hauts polymères, seulement 4 ne donnent pas de démixtion. La compatibilité apparaît donc comme une exception, l'incompatibilité comme le cas normal.

2) Lorsque deux hauts polymères sont incompatibles dans un certain solvant, ils le sont en général dans tous les autres.

3) A partir d'une certaine dilution, tous les couples de hauts polymères deviennent miscibles. Le minimum de matière sèche, à laquelle une démixtion se produit encore, est appelé la limite de démixtion. Pour le même couple de hauts-polymères, elle dépend du solvant.

4) Le poids moléculaire des hauts polymères a une très grande importance. Plus il est grand, moins ils sont compatibles et plus la limite de démixtion est déplacée vers les faibles concentrations.

5) Il n'y a pas de relation évidente entre la compatibilité de hauts polymères et l'analogie chimique de leurs molécules constituantes. La similitude de la chaîne principale ne suffit pas à assurer la miscibilité de deux hauts polymères. La similitude de la chaîne latérale est aussi insuffisante.

6) Dans les rares cas de miscibilité, on ne constate aucune analogie de structure.

7) Comme dans tous les cas de démixtion, chaque phase est constituée principalement par l'un des hauts polymères. La concentration totale en hauts polymères dans chaque phase est de même ordre de grandeur. Par contre, dans le cas de coacervation (où il y a aussi la formation de plusieurs phases), l'une d'elles contient presque la totalité de tous les hauts polymères et l'autre n'en contient que très peu. C'est par ce caractère que la démixtion se distingue de la coacervation. Les deux phénomènes sont l'inverse

---

(*) Le mémoire complet paraît dans le *Journal of Polymer Science*, 1947 (sous presse).

l'un de l'autre, puisque dans la coacervation il y a une sorte d'attraction entre les polymères et une sorte de répulsion dans la démixtion.

8) L'influence de la température sur le volume des deux phases semble nulle (entre 0° et 55°).

9) En mesurant les volumes des deux phases, on peut déterminer grossièrement le poids moléculaire de l'un des hauts polymères par rapport à l'autre. Cette méthode a l'avantage de la simplicité, de la rapidité. Elle ne nécessite aucun appareil spécial, ni même la présence d'une membrane semiperméable.

10) La démixtion ne se produit qu'à des concentrations auxquelles les déviations de la loi de Van't Hoff deviennent notables. Les deux phénomènes proviennent probablement de la même cause.

11) On émet une hypothèse de structure du solvant au voisinage de chaque molécule dissoute, structure particulière à chaque espèce de macromolécules en solution.

DISCUSSION

Intervention du Dr Gee. — Je pense que le phénomène de démixtion des solutions de polymères est trop général pour justifier une explication aussi spécifique que celle mise en avant par l'auteur. Sans vouloir nier la réalité et l'importance de la solvation spécifique dans certains cas, je voudrais suggérer que ce phénomène se produit généralement simplement par le fait que le mélange des polymères ne produit qu'une faible augmentation d'entropie (1). La chaleur de mélange des polymères sera, d'un autre côté, très voisine de celle des liquides et l'on doit s'attendre à ce qu'elle soit positive (chaleur absorbée) pour la plupart des couples de polymères dont la miscibilité sera donc très petite.

Un traitement quantitatif de ce problème comporte la mise en équations des trois conditions thermodynamiques pour un équilibre à deux phases et à trois composants. J'ai déjà discuté le cas dans lequel deux de ces composants sont liquides (2) et des méthodes analogues pourraient être appliquées au problème présent. Une recherche préliminaire suggère qu'il n'existe pas de relations simples entre les concentrations des différents composants, mais il est clair que, qualitativement, les observations 1, 2, 3, 4 et 7 énumérées par Mme Dobry doivent certainement être prédites.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Gee. — *Trans. Farad. Soc.*, 1942, **38**, 276 ; Guggenheim. — *Proc. Roy. Soc., A*, 1944, **183**, 203.
(2) Gee. — *Trans. Farad. Soc.*, 1944, **40**, 463, 468.

SUR LA STATISTIQUE DES CHAINES AVEC INTERACTIONS ET EMPÊCHEMENTS STÉRIQUES

Par M. H. BENOIT
Laboratoire de Physique macromoléculaire. Strasbourg.

RÉSUMÉ

Dans ce travail nous calculons, en généralisant une méthode déjà employée par DEBYE, le carré moyen de la longueur d'une chaîne moléculaire dans le cas où les rotations autour des liaisons de valence sont limitées par des interactions ou par des empêchements stériques.

Les formules obtenues sont valables pour tous les cas allant de la chaîne avec rotation libre jusqu'à la chaîne tendue en zig-zag planaire.

Dans cet article, nous nous proposons de compléter la théorie qui permet le calcul du carré moyen de la longueur d'une chaîne aliphatique animée d'un mouvement brownien, en l'absence d'un champ extérieur.

Jusqu'à ces dernières années ce calcul n'avait été entrepris qu'en substituant à la chaîne réelle un schéma simplifié qui se résume ainsi :

Chaque atome de carbone est remplacé par un point, relié au précédent par un segment de droite de longueur égale à la distance entre deux atomes. Cette chaîne peut prendre n'importe quelle configuration, mais pour respecter la valeur constante de l'angle de valence, on admet que deux chaînons consécutifs font entre eux un angle constant, et que, toutes les positions relatives compatibles avec cette condition sont également probables. C'est la chaîne à rotations libres.

Ce modèle n'est qu'une première approximation et en le substituant à la chaîne réelle on néglige deux facteurs importants, à savoir :

1) L'encombrement des atomes de carbone et de leurs substituants.

2) Les interactions pouvant exister entre les différents constituants de la chaîne.

Dans un récent article SADRON (1) a donné une méthode qui permet de calculer le carré moyen de la longueur d'une chaîne en tenant compte des interactions dans deux cas limites :

1) Quand des interactions très faibles favorisent les positions cis ou trans et n'apportent qu'une petite modification à la valeur calculée par la méthode habituelle.

2) Quant au contraire il y a des interactions très fortes favorisant seulement les positions trans ; la chaîne est alors étendue en zigzag planaire, les atomes effectuant autour de leur position d'équilibre de petites oscillations dont la somme produit une rétraction de la chaîne.

La méthode est également valable quand, au lieu d'interactions proprement dites, on considère des empêchements stériques de rotation, soit très faibles, soit au contraire très importants.

De son côté DEBYE (2), examinant le cas des empêchements stériques de rotation, calcule, en employant une méthode plus générale que celle de SADRON, la valeur du carré moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne.

Le but du présent article est de donner une expression plus générale des résultats de DEBYE et d'appliquer sa méthode au cas des interactions proprement dites, en donnant ainsi une solution complète au problème que SADRON n'a résolu que dans les cas extrêmes d'interactions très fortes ou très faibles.

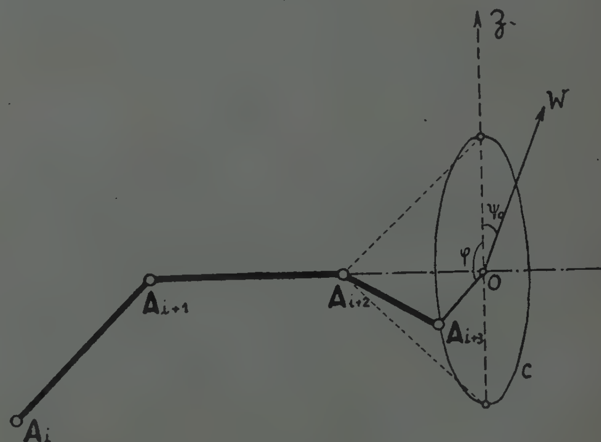


Fig. 1.

Nous rappellerons la théorie de DEBYE. Considérons 4 atomes consécutifs de la chaîne A_i, A_{i+1}, A_{i+2}, A_{i+3}, les 3 premiers A_i, A_{i+1}, A_{i+2} ont des positions relatives invariables et déterminent un plan que nous prenons pour plan de figure (fig. 1). S'il n'y a pas

d'empêchement stérique et pas d'interactions entre A_i et A_{i+3} le carbone A_{i+3} se déplacera à probabilité constante sur un cercle C de centre O et de rayon $a \sin B$ (a étant la distance entre 2 atomes consécutifs et B le supplément de l'angle de valence).

L'effet du type d'empêchement stérique considéré par DEBYE est de limiter la rotation du carbone A_{i+3} à un arc du cercle C. En appelant Oz un axe du plan de figure orienté dans la direction opposée à $A_{i+1}A_i$ nous supposerons que l'arc permis est symétrique par rapport à Oz et qu'il est vu du centre du cercle sous l'angle 2B. Si B = O, la chaîne est parfaitement rigide, et étendue en zigzag planaire, si $B = \pi$, la chaîne est à rotations libres.

Calculons avec ces hypothèses $\overline{R}^2$ carré moyen de la longueur de la chaîne. Pour cela appelons l_i le vecteur joignant le carbone A_i au carbone A_{i+1} et supposons qu'il y ait N + 1 atomes de carbone dans la chaîne. On peut écrire $\overline{R}^2$ sous la forme d'un produit scalaire :

$$\overline{R}^2 = \overline{(l_1 + l_2 + \cdots l_i + \cdots + l_j + \cdots l_N)(l_1 + l_2 + \cdots l_i + \cdots + l_j + \cdots l_N)}$$

ou en développant et en prenant la moyenne sur toutes les configurations possibles :

$$\overline{R}^2 = S_i S_j \overline{l_i l_j}.$$

Cette somme se calcule en introduisant une loi de récurrence liant le produit $\overline{l_{i+2} l_j}$ aux produits $\overline{l_{i+1} l_j}$ et $\overline{l_i l_j}$.

Pour cela considérons une direction quelconque w du plan du cercle C (fig. 1). La valeur moyenne du cosinus de l'angle Ψ que fait w avec OA_{i+3} est, en posant $wOz = \Psi_0$ et $\Psi - \Psi_0 = \varphi$:

$$\overline{\cos \psi} = \frac{1}{2B}\int_{-B}^{+B} \cos(\psi_0 - \varphi) d\varphi = \cos \psi_0 \frac{\sin B}{B}.$$

En posant $\eta = \dfrac{\sin B}{B}$ et $\cos B = \mu$ on trouve la formule de récurrence :

$$\overline{l_{i+2} l_j} = \mu(1 - \eta)\overline{l_{i+1} l_j} + \eta \overline{l_i l_j}. \tag{1}$$

DEBYE, en utilisant un calcul approché obtient la formule

$$\overline{R}^2 = N a^2 \frac{1 + \mu}{1 - \mu}\frac{1 + \eta}{1 - \eta}. \tag{2}$$

Cette formule n'est valable que quand N est grand et η voisin de O, elle redonne pour $\eta = O$ le résultat classique de KUHN [3].

Dans un calcul qui dépasse le cadre du présent exposé, on peut obtenir pour $\overline{R}^2$ la valeur rigoureuse suivante :

$$\overline{R}^2 = a^2\left(\frac{\mu - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} S_1 - \frac{\mu - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} S_2\right). \tag{3}$$

S_1 et S_2 étant obtenus en remplaçant dans l'expression

$$S = \frac{2\lambda^{N+1} - N\lambda^2 + N - 2\lambda}{(\lambda - 1)^2} \tag{3'}$$

λ par les valeurs λ_1 et λ_2 qui sont les racines de l'équation

$$\lambda^2 - \mu(1 - \eta)\lambda - \eta = 0. \tag{3''}$$

Cette formule permet de retrouver le résultat exact donné par EYRING [4] et DELANGE [5] pour la chaîne à rotations libres. Il suffit, en effet, de faire $\eta = O$ dans les expressions précédentes et l'équation (3) devient :

$$\overline{R}^2 = a^2 \frac{N(1 - \mu^2) - 2\mu + 2\mu^{N+1}}{(\mu - 1)^2}. \tag{4}$$

Quand η est voisin de 1 on peut utiliser la formule approchée suivante :

$$\overline{R}^2 = N^2 a^2 \frac{1 + \mu}{2}\left[1 - N \frac{1 - \eta}{6}(1 + \mu)\right] \tag{5}$$

de même forme que la formule donnée par SADRON.

En résumé, si nous connaissons la valeur de l'empêchement stérique, caractérisée par l'angle B, nous calculons η par la formule

$$\eta = \frac{\sin B}{B}$$

puis, utilisant les formules (2), (4) ou (3) suivant que η est petit, voisin de 1 ou quelconque ($|\eta| < 1$) nous obtenons la valeur du carré moyen de la longueur de la chaîne considérée.

***

La méthode que nous venons d'exposer permet aussi d'étudier le cas des interactions entre le carbone A_i et le carbone A_{i+3}. En effet s'il y a des interactions toutes les positions sur le cercle ne seront plus également probables, et, en admettant que ces interactions se manifestent par des attractions ou des répulsions la position cis ou la position trans seront avantagées. Nous pouvons donc supposer, en conservant les mêmes notations que dans la première partie, que, à chaque valeur de l'angle φ, correspond une énergie déterminée. Pour permettre le calcul nous la mettrons sous la forme (*) :

$$W = W_0 \frac{1}{2}(1 - \cos \varphi).$$

(*) Cette condition n'est pas restrictive et on pourrait envisager une autre forme pour W.

Quand W_0 est positif c'est la position trans qui est avantagée, et la différence d'énergie entre la position cis et la position trans est égale à W_0.

Le calcul se conduit comme dans la première partie ; il ne s'introduit de différence que dans la valeur de η.

Nous avions posé :

$$\eta = \frac{\cos\psi}{\cos\psi_0}$$

ou

$$\eta = \frac{\cos\psi_0\,\overline{\cos\varphi} - \sin\psi_0\,\overline{\sin\varphi}}{\cos\psi_0}$$

par raison de symétrie $\overline{\sin\varphi} = 0$, donc :

$$\eta = \overline{\cos\varphi}.$$

Pour calculer η nous utilisons la formule de Boltzmann qui permet de relier la probabilité élémentaire d'une configuration à l'énergie de cette configuration. La probabilité que pour l'atome A_{i+3} soit en un point du cercle C défini par l'angle φ sera donc :

$$P(\varphi)d\varphi = \frac{e^{-\frac{W}{kT}}d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{W}{kT}}d\varphi}$$

k étant la constante de Boltzmann et T la température absolue. Nous pouvons donc calculer $\overline{\cos\varphi}$ et

$$(6) \qquad \eta = \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{\frac{W_0}{2kT}\cos\varphi}\cos\varphi d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{\frac{W_0}{2kT}\cos\varphi}d\varphi}.$$

Il est donc possible, pour une énergie d'interaction

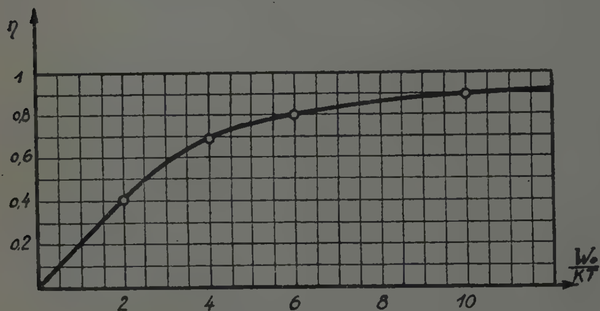


Fig. 2.

donnée, de calculer $\overline{R^2}$ en utilisant les formules (6) et (3).

Mais, sous cette forme, la formule (6) est d'un emploi mal commode. La courbe de la figure 2, tracée point par point, exprime en fonction de $\frac{W_0}{kT}$ les valeurs de η. On obtient rapidement son allure générale en remarquant que c'est la solution de l'équation différentielle :

$$(7) \qquad 2\frac{d\eta}{d\left(\frac{W_0}{kT}\right)} + \eta^2 + \frac{2\eta}{\frac{W_0}{kT}} - 1 = 0$$

qui s'annule pour $\frac{W_0}{kT} = 0$.

Grâce à cette équation différentielle nous pouvons établir des formules simples dans le cas où $\frac{W_0}{kT}$ est petit (donc η aussi) et dans celui où $\frac{W_0}{kT}$ est grand,

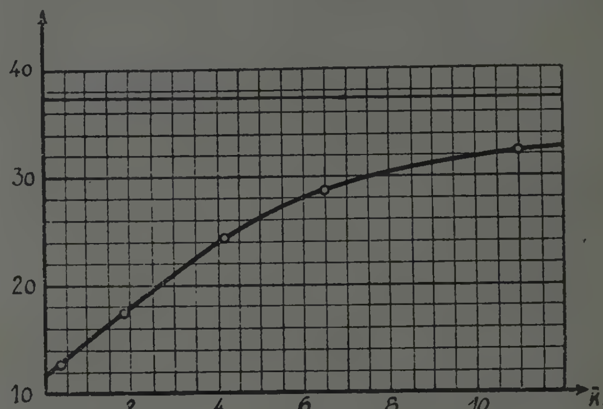


Fig. 3.

c'est-à-dire η voisin de 1. En effet elle permet d'écrire pour η le développement limité suivant :

$$\eta = \frac{1}{4}\frac{W_0}{kT} - \frac{1}{128}\left(\frac{W_0}{kT}\right)^3 + \varepsilon\left(\frac{W_0}{kT}\right)^5$$

qui nous donne, en portant dans (2), la valeur suivante pour $\overline{R^2}$:

$$(8) \qquad \overline{R^2} = Na^2\frac{1+\mu}{1-\mu}\left(1 + \frac{W_0}{2kT}\right)$$

valable quand $\frac{W_0}{kT}$ est petit.

Quand $\frac{W_0}{kT}$ est grand nous obtenons le développement :

$$\eta = 1 - \frac{kT}{W_0} - \frac{1}{2}\left(\frac{kT}{W_0}\right)^2 + \cdots$$

et en portant dans (4)

$$(9) \qquad \overline{R^2} = N^2a^2\frac{1+\mu}{2}\left(1 - N\frac{1+\mu}{6}\frac{kT}{W_0}\right).$$

En résumé, connaissant la valeur de W_0 et de T nous pouvons calculer $\overline{R}^2$ à l'aide des formules (3), (6), (8) ou (9).

En utilisant ces formules nous avons tracé dans le cas particulier d'une chaîne aliphatique de 31 atomes de carbone $\left(N = 30,\ a = 1{,}54\ \text{A},\ \mu = \frac{1}{3}\right)$ la courbe exprimant les valeurs de $\overline{R}^2$ en fonction de $\frac{W_0}{kT}$. Cette courbe concorde avec celle de SADRON et ne fait que la compléter (fig. 3).

Il faut remarquer que lorsque la chaîne peut s'enrouler, c'est-à-dire quand $\frac{W_0}{kT}$ est petit et N grand, la statistique n'est plus valable en toute rigueur, car du fait de l'encombrement des atomes, certaines configurations ne peuvent plus être réalisées, la valeur de $\overline{R}^2$ est alors plus grande que celle que donnent les formules (3) et (6).

BIBLIOGRAPHIE

(1) SADRON. — A paraître dans le *Journal de Chimie Physique.*
(2) DEBYE. — Inédit.
(3) KUHN. — Experientia, 1, p. 6, 1945.
(4) EYRING. — *Physical Review*, 39, p. 746, 1932.
(5) DELANGE. — Inédit : voir SADRON, *Mémorial du laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat*, 1943, 30, 92.

SUR UNE MÉTHODE D'INTERPRÉTATION DES PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS CONTENANT DES MOLÉCULES EN CHAINE A UNE DILUTION TRÈS GRANDE

Par Ch. SADRON

Professeur à la faculté des Sciences Strasbourg

SOMMAIRE

Les propriétés cinétiques d'une solution de chaînes macromoléculaires (diffusion brownienne, viscosité intrinsèque) étant — sous certaines conditions — analogues à celles d'une solution de macromolécules rigides, on cherche quelles sont les dimensions des particules rigides qui, en solution de dilution infinie, donnent les mêmes constantes de diffusion et la même viscosité intrinsèque que la solution monodispersée des molécules en chaînes en expérience.

Cette particule rigide est appelée particule équivalente à la chaîne moléculaire.

On établit ensuite, par des considérations de statistique, une relation entre les dimensions de la particule équivalente et les caractéristiques de la chaîne (degré de polymérisation, énergie d'interaction entre ses éléments, empêchements stériques et structure).

La théorie permet d'établir la forme générale de la courbe donnant la viscosité spécifique et la constante de diffusion en fonction du degré de polymérisation, de la température et de la nature du solvant. Son application au cas particulier des chaînes aliphatiques normales donne des résultats jusqu'ici en accord avec ceux des mesures.

Les considérations qui suivent développent et précisent celles qui furent exposées en 1943 ([1]). Elles visent à établir un moyen de transposer au cas des solutions de molécules en chaîne, les résultats établis théoriquement pour les solutions de petits solides rigides de forme simple, notamment en ce qui concerne les constantes de diffusion et la viscosité spécifique.

La méthode proposée est rudimentaire et elle n'échappe pas à de sérieuses critiques que nous ne manquerons pas de formuler nous-même. Nous pensons cependant qu'en l'absence d'une théorie véritable que la complexité des phénomènes étudiés rend difficile à élaborer, cette méthode approchée permet de comprendre les phénomènes essentiels et même de les calculer avec une précision qui, dans bien des cas, vaut la précision des expériences actuelles.

Elle permet, en particulier, de déterminer le degré de polymérisation dans une solution monodispersée à partir des résultats des mesures classiques de diffusion et de viscosité. Elle permet en outre de relier ceux-ci aux données sur la structure interne des chaînes moléculaires.

Nous préciserons enfin que nous avons laissé de côté, dans ce travail, toutes les questions relatives aux inter-actions entre les éléments de la phase dispersée : ce qui signifie que nous ne considérons que le cas des solutions de très grande dilution.

I. — Rappel de notions fondamentales relatives aux solutions de particules rigides

Nous ne croyons pas inutile d'exposer brièvement d'abord les considérations valables dans le cas où la phase dispersée est constituée par de petits solides indéformables tous identiques entre eux et de forme géométrique simple, avant de les généraliser au cas des solutions de chaînes déformables. Au surplus, dans certains cas — comme probablement par exemple celui des chaînes nitrocellulosiques de faible degré de polymérisation — ces considérations sont sans doute directement applicables.

A) Mouvement brownien et constantes de diffusion. — Nous considérons des particules suffisamment petites pour qu'elles soient soumises au mouvement brownien.

Celui-ci affecte la position d'un point fixe de la particule par rapport à un référentiel lié au liquide dans lequel elle se meut. C'est le mouvement brownien de translation. En même temps un axe fixe quelconque de la particule change d'orientation à chaque instant par rapport au même référentiel. C'est le mouvement brownien de rotation.

a) *La constante de diffusion de translation.* — On

considère un point fixe O dans la particule. Celui-ci se déplace d'un mouvement désordonné. Si le milieu est en équilibre mécanique et thermique on démontre, à partir de pures considérations statistiques que, au cours du mouvement brownien de la particule, l'écart quadratique moyen $\overline{x}^2$ compté selon un axe quelconque ox choisi dans le milieu est proportionnel au temps t pendant lequel est faite l'expérience.

On pose :

(1) $$\overline{x}^2 = 2\Delta \cdot t.$$

Δ est la constante de diffusion de translation. Si l'on considère alors une solution contenant un nombre ν de molécules par unité de volume et si l'on suppose pour prendre un cas simple, que ν ne peut varier que le long d'un axe ox, on démontre que le nombre de particules qui passent par unité de temps à travers 1 cm² de surface prise perpendiculairement à ox est à chaque instant,

(2) $$n = -\Delta \frac{d\nu}{dx}.$$

Si maintenant on applique au mouvement brownien les lois de la dynamique on peut exprimer Δ en fonction des conditions de l'expérience. Les calculs ne sont possibles que si l'on suppose que la particule hydrodynamique est d'une forme géométrique simple. F. PERRIN (²) a fait le calcul dans le cas d'un ellipsoïde scalène.

Nous nous bornerons à donner les résultats dans le cas, seul maniable pratiquement, où l'ellipsoïde est de révolution. Soient $2a$ la longueur de l'axe de révolution, $2b$ le diamètre équatorial, $V = \frac{4\pi ab^2}{3}$ le volume.

On trouve :

(3) $$\Delta = \frac{kT}{f}$$

où k est la constante de BOLTZMANN, T la température absolue et f le coefficient de frottement hydrodynamique. On établit que $f = \frac{1}{3}(2f_1 + f_2)$ où f_1 est le coefficient de frottement hydrodynamique dans une translation perpendiculaire à l'axe, et f_2 le coefficient de frottement hydrodynamique dans une translation parallèle à l'axe.

L'hydrodynamique donne, en supposant que le mouvement soit assez lent pour que soient valables les approximations d'Oseen :

$$f_2 = 16\pi\eta_0 \frac{a^2 - b^2}{(2a^2 - b^2)S - 2a} \qquad f_1 = 32\pi\eta_0 \frac{a^2 - b^2}{(2a^2 - 3b)^2 S + 2a}$$

où η_0 est le coefficient de viscosité du solvant pur et où S est donné par les relations suivantes :

$$S = \frac{2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \operatorname{Log} \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b}$$

si $a > b$ (ellipsoïde allongé)

$$S = \frac{2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \operatorname{Arc\,tg} \frac{\sqrt{b^2 - a^2}}{a}$$

si $a < b$ (ellipsoïde aplati).

On a ainsi :

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{12\pi\eta_0} S.$$

La constante de diffusion est donc donnée, en l'exprimant en fonction de $p = \frac{a}{b}$ et du volume V par la relation :

(4) $$\Delta = \frac{1{,}612\, kT}{6\pi\eta_0} V^{-\frac{1}{3}} t(p)$$

avec :

(5) $$t(p) = \frac{p^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{p^2 - 1}} \operatorname{Log} \left[p + \sqrt{p^2 - 1}\right]$$

(ellipsoïde allongé $p > 1$)

(6) $$t(p) = \frac{p^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{1 - p^2}} \operatorname{Arc\,tg} \frac{\sqrt{1 - p^2}}{p}$$

(ellipsoïde aplati $p < 1$).

Remarquons que si $p = 1$ alors $t(p) = 1$ et l'on a :

(7) $$\Delta = \Delta_0 = \frac{kT}{6\pi\eta_0 a} = \frac{kT}{f_0}$$

Δ_0 représente le coefficient de diffusion de translation d'une sphère de volume V. On a donc :

$$t(p) = \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{f_0}{f}$$

$1/t(p)$ n'est autre que le facteur de dissymétrie de Svedberg.

b) *La constante de diffusion de rotation.* — Nous considérons encore le cas de l'ellipsoïde de révolution et nous ne nous intéresserons qu'aux rotations de l'axe de révolution autour d'un diamètre équatorial.

Ce sont elles qui constituent la partie du mouvement brownien qui intervient dans les applications importantes.

Considérons un référentiel $oxyz$ fixé en O au centre de symétrie de l'ellipsoïde (Fig. 1). Un des sommets M de l'ellipsoïde décrit, sur la sphère de centre O et

de rayon a des arcs irrégulièrement distribués. On peut appliquer au mouvement de M sur la surface sphérique les mêmes considérations statistiques que celles que nous avons appliquées ci-dessus au mouvement à trois dimensions de O. On trouve ainsi que l'écart quadratique moyen $\bar{s}^2$ relatif à une projection sur un grand cercle est proportionnel au temps. On a :

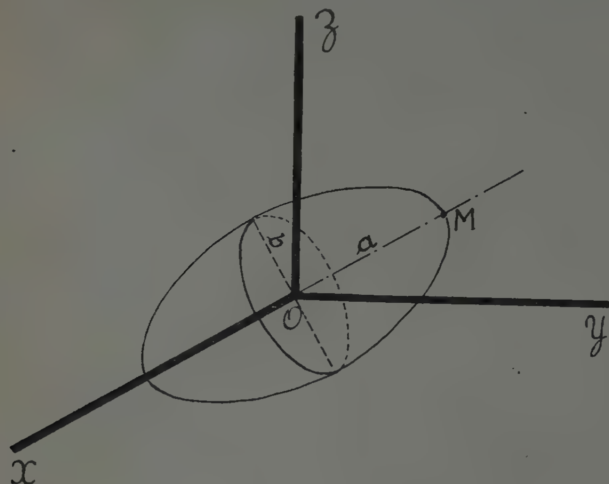


Fig. 1.

$$\bar{s}^2 = 2Dt$$

D est la constante de diffusion de rotation.

En faisant intervenir les lois de la dynamique on montre que

$$D = \frac{kT}{C}$$

où C est le coefficient de frottement hydrodynamique dans une rotation autour du diamètre équatorial.

Pour la sphère :

$$C = 8\pi a^3 \eta_0.$$

Pour l'ellipsoïde de révolution

$$C = \frac{32\pi}{3}\eta_0 \frac{a^4 - b^4}{(2a^2 - b^2)S - 2a}$$

les valeurs de S étant données page 23.

En définitive on a, en fonction de l'allongement p et du volume V de l'ellipsoïde :

$$D = \frac{kT}{8\eta_0 V} r(p) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} r(p) = \dfrac{2p^2}{p^4 - 1}\left[\dfrac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \text{Log} \dfrac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} - 1\right] & \text{pour } p > 1 \quad (9) \\ r(p) = \dfrac{2p^2}{1 - p^4}\left[\dfrac{1 - 2p^2}{p\sqrt{1 - p^2}} \text{Arc tg} \dfrac{\sqrt{1 - p^2}}{p} - 1\right]. & \text{pour } p < 1 \quad (10) \end{cases}$$

On peut, encore dans les formules ci-dessus, mettre en évidence la constante Do de diffusion d'une sphère de même volume en posant $D = Do\,\frac{4}{3}\,r(p)$.

B) **Viscosités spécifique et intrinsèque.** — Soit η la viscosité de la solution, η_0 celle du solvant.

On définit par :

viscosité relative η_r le rapport $\frac{\eta}{\eta_0}$

viscosité spécifique η_{sp} le rapport $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1.$

La viscosité spécifique dépend de la concentration des particules ainsi que de leurs formes et dimensions.

Dans le cas où la concentration est suffisamment petite pour que les interactions soient négligeables on démontre que

(11) $$\eta_{sp} = \nu V \cdot \Lambda(p)$$

où ν représente le nombre de particules par unité de volume.

On désigne par viscosité intrinsèque η_i la limite du rapport $\eta_{sp}/_c$ quand la concentration c (en grammes par cm³) tend vers zéro.

On a donc, d'après (11)

(12) $$\eta_i = \frac{1}{M_1} V\Lambda(p)$$

où M_1 désigne la masse « sèche » de la particule (voir plus loin) qui n'est pas forcément celle de la particule elle-même.

TABLEAU I

Valeurs de Λ *en fonctions de* p *(d'après* BURGERS*)*

p	Λ	p	Λ
1	2,50	40	39,4
2	2,58	45	46,5
4	3,08	50	55,3
6	3,84	60	74,6
8	4,80	75	108,4
10	5,93	100	177
12	7,20	125	261
15	9,38	150	358
20	13,7	175	470
25	18,8	200	595
30	24,6	250	885
35	31,2	300	1227

Si la particule est une sphère, $p = 1$, $\Lambda = 2,50$ et la viscosité intrinsèque est donnée par la loi d'EINSTEIN. Pour l'ellipsoïde allongé les valeurs de

$\Lambda(p)$ ont été calculées en particulier par BURGERS [3] et figurent dans le tableau I. Pour p supérieur à quelques dizaines on peut donner l'expression approchée suivante de Λ :

$$\Lambda(p) = 1{,}6 + \frac{p^2 - 2{,}5}{15\,[\mathrm{Log}\,2p - 1{,}5]}. \tag{13}$$

Pour l'ellipsoïde aplati les calculs de PETERLIN [4] conduisent aux valeurs figurant dans le tableau II.

TABLEAU II

Valeurs de Λ en fonction de p (p/1) (d'après PETERLIN)

p	1	1/5	1/10	1/15	1/50	1/100
Λ	2,50	3,50	5,50	7,50	21,7	42,9

Si p est inférieur à quelques dizaines on peut poser :

$$\Lambda(p) = 4{,}9 + \frac{4}{3\pi p}. \tag{14}$$

Il faut enfin remarquer que les théories conduisant à ces formules ne sont valables qu'autant que les gradients de vitesse réalisés dans l'écoulement servant à la détermination de la viscosité sont très petits. Si ces gradients sont suffisamment grands une orientation moyenne des particules non sphériques se produit et la viscosité mesurée dépend du gradient de vitesse (soi-disant viscosité de structure des auteurs de langue allemande).

C) Application à la détermination de la masse et des dimensions des particules. — La description « extérieure » de la particule (c'est-à-dire sans entrer dans le détail de sa structure moléculaire interne) est complète si l'on connaît sa masse M, ainsi que les longueurs $2a$ et $2b$ de ses axes quand on la suppose assimilable à un ellipsoïde de révolution. On peut encore remplacer ces deux derniers paramètres par l'allongement p et le volume V qui entrent d'une manière plus simple dans les expressions de D, Δ et η_i

a) *Emploi de D. Δ η_i.* — Nous avons donc à déterminer 3 inconnues, M_1 p et V. La mesure des 3 grandeurs D, Δ et η_i fournissent le moyen de résoudre le problème. Par exemple l'élimination de V entre les expressions de D et de Δ donne

$$tr^{-\frac{1}{3}} = 18{,}0\,\Delta\,\mathrm{D}^{-\frac{1}{3}}\left(\frac{\eta_0}{k\mathrm{T}}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

La mesure de D et de Δ donne donc $tr^{-\frac{1}{3}}$ d'où p.

En portant la valeur de p dans l'expression de D ou de Δ on obtient V.

En portant ensuite les valeurs de p et de V dans l'expression de η_i on obtient la masse M_1.

On voit que la méthode demande une précision 3 fois plus grande dans la mesure de Δ que dans celle de D.

On voit également que la détermination de p et de V ne demande pas que l'on connaisse la concentration des solutions employées.

Expérimentalement on mesurera Δ par les méthodes habituelles de la mesure des constantes de diffusion de translation étant entendu que la valeur de Δ choisie sera celle que l'on obtient en extrapolant vers les dilutions infinies les résultats de mesures effectuées en faisant diffuser dans le solvant pur des solutions de concentration de plus en plus faible.

On pourra mesurer D par les procédés habituels de la biréfringence d'écoulement ou de mesure de dépolarisation de la lumière diffusée, en opérant également avec des solutions de concentration tendant vers zéro.

Enfin la viscosité intrinsèque η_i sera mesurée soit par écoulement dans un capillaire, soit dans un viscosimètre du type de Couette. Là encore les mesures ne seront correctes que si non seulement, ce qui est évident, on extrapole les résultats obtenus vers la concentration nulle, mais encore si on prend soin d'opérer avec des vitesses d'écoulement ou de rotation assez faible pour que l'orientation moyenne des molécules dissoutes soit négligeable. Si cette précaution n'est pas prise les valeurs de η sont erronées, et les indications du viscosimètre de Couette et du viscosimètre à écoulement ne sont plus comparables entre elles.

b) *Remarques diverses.* — Nous n'abandonnerons pas ce chapitre sans présenter quelques remarques que nous croyons importantes.

1. La première est relative à la notion même de « particule ». Il est clair, d'après ce qui vient d'être dit, que la particule envisagée est le petit élément solide soumis au mouvement brownien et dont la présence dans un écoulement modifie la viscosité mesurée ; cette particule peut, en particulier, n'être pas constituée uniquement par la matière que l'on a dispersée dans le solvant. Il se peut — sans qu'il soit l'endroit ici de discuter cette question — qu'elle contienne un noyau de matière dissoute, enrobé d'une couche plus ou moins épaisse de solvant adsorbé. Les valeurs de p et V, déterminées comme il a été dit ci-dessus, sont relatives à cette « particule hydrodynamique » complexe. Au contraire la masse M_1 tirée de l'expression de η_i, représente la masse

de matière dissoute contenue dans la particule hydrodynamique à l'exclusion de la masse du solvant qui peut être absorbé. Nous appellerons M_1 la « masse sèche ».

2. La deuxième est relative à l'emploi de la pression osmotique qui, à concentration nulle, est reliée à la masse « sèche » par l'équation bien connue

$$\varpi = \frac{c}{M_1} KT.$$

Dans la mesure où l'on sera sûr de la signification des déterminations osmométriques effectuées il y a un grand intérêt à remplacer la mesure d'une des 3 grandeurs D, Δ ou η_i par celle de ϖ.

Par exemple on pourra associer les mesures de

$$\Delta_1, \eta_i \quad \text{et} \quad \varpi.$$

Quelle que soit la combinaison choisie elle fournit les valeurs p et V relatives à la « particule hydrodynamique » et la « masse sèche » M_1.

3. La troisième est relative à l'emploi des méthodes d'ultracentrifugation. On sait que l'ultracentrifugeuse permet :

De déterminer, par l'observation de l'équilibre de sédimentation, la masse apparente M' de la particule (c'est-à-dire la masse de la particule hydrodynamique corrigée de la poussée d'Archimède).

De déterminer, par l'observation de la vitesse de sédimentation φ_s et à partir de M', le coefficient f de frottement hydrodynamique de la particule hydrodynamique, c'est-à-dire le même que celui qui figure dans l'expression (3) de Δ.

En principe donc la mesure des vitesses de sédimentation n'apporte rien de préférable à la mesure directe de Δ. Elle a de plus l'inconvénient d'être faite dans un liquide soumis à une pression considérable et dont on ne sait pas si la viscosité est, dans ces conditions, égale à la viscosité du liquide mesuré à des pressions normales. Elle présente enfin l'inconvénient d'être obtenue d'après la valeur de M' déterminée d'après l'équilibre de sédimentation c'est-à-dire d'après une valeur nécessairement entachée d'erreur.

En résumé les mesures d'ultracentrifugation fournissent la masse M' apparente de la particule hydrodynamique et une expression qui peut remplacer celle de Δ.

La signification de M' n'est pas toujours très claire, à moins qu'il n'y ait pas adsorption, ou bien, s'il y a adsorption, que la couche de liquide adsorbé ait la même densité ρ_0 que le liquide lui-même.

Dans ce cas simple la masse de la particule sèche est

$$(15) \qquad M_1 = \frac{M'}{1 - V_{sp}\rho_0}$$

où V_{sp} représente le volume spécifique de la substance dissoute, mesuré à partir de la densité de la solution.

4. La quatrième remarque est relative à l'emploi du volume spécifique V_{sp} de la substance dissoute.

Supposons que l'on connaisse la masse M_1 de la particule sèche soit par mesure de ϖ ; soit — cas plus douteux — à partir de l'ultracentrifugation. Si l'on mesure — par densimétrie — le volume spécifique V_{sp} de la substance dissoute, le volume de la particule s'obtiendra directement. Il sera égal à V_{sp} M_1. Il semble donc ainsi que l'on puisse déterminer directement p, V et M_1 en utilisant la pression osmotique qui donne M_1 (ou en calculant M_1 à partir de M' déduit de l'équilibre de sédimentation), le volume spécifique V_{sp}, et une troisième donnée, par exemple la constante de diffusion de translation.

Nous croyons que cette méthode présente des inconvénients graves. Elle n'est correcte en effet que si la particule hydrodynamique (c'est-à-dire celle dont on mesure Δ ou φ_s) est identique à la particule sèche (c'est-à-dire celle dont le volume est M_1 V_{sp}). Ce cas n'est pas le cas général : d'abord il peut y avoir solvatation comme nous venons de le dire. Mais même sans solvatation il peut arriver qu'une particule présente une forme telle que ses caractères hydrodynamiques soient sans rapport connu avec le volume de la matière sèche qu'elle contient. Il suffit d'imaginer, par exemple, que la matière dissoute soit dispersée en petites éponges. Le volume occupé par les atomes qui forment l'éponge (volume de la matière sèche) est alors beaucoup plus petit que le volume de la particule hydrodynamique.

Pour toutes ces raisons nous estimons qu'il est préférable de ne pas employer la mesure densimétrique de V_{sp} pour la détermination de V et nous nous tiendrons, dans l'étude morphologique de la particule, à l'emploi de 3 des quatre données suivantes :

Constantes de diffusion de translation Δ et de rotation D.

Viscosité intrinsèque η_i.

Pression osmotique ϖ.

dont la comparaison donnera les dimensions de la particule hydrodynamique et la masse sèche.

Remarquons enfin que si l'on sait que la particule est sphérique, ce qui peut être immédiatement établi en montrant par exemple que la solution ne présente

pas le phénomène de biréfringence l'écoulement, il ne reste plus qu'un seul paramètre géométrique : le volume V, qui pourra être calculé à partir de la seule mesure de Δ.

II. — Généralisations aux solutions contenant des particules déformables

L'analyse exposée ci-dessus n'est évidemment plus valable dans le cas où les particules en suspension ne sont pas de petits solides indéformables, comme le seraient par exemple des microcristaux.

Imaginons que ces particules soient — comme c'est le cas pour les molécules en chaîne — constituées par des groupes atomiques jouissant les uns par rapport aux autres d'un certain nombre de degrés de liberté. Chaque particule subit alors, dans son ensemble, des déplacements irréguliers comparables au mouvement brownien d'une particule solide, mais, en plus, elle présente au cours du temps des configurations diverses dues au déplacement relatif et irrégulier des groupes atomiques qui la constituent. La notion de « forme » de la particule s'évanouit et les coefficients de frottement hydrodynamique restent à définir.

On pourra, pour le mouvement brownien d'ensemble de la particule, définir encore une constante de diffusion de translation par la loi statique déjà écrite en (1)

$$\bar{x}^2 = 2 \cdot \Delta \cdot t$$

et la théorie d'Einstein permettra encore de poser

$$\Delta = \frac{kT}{f} \tag{15}$$

mais le coefficient de frottement f obéit à une définition plus compliquée, il sera nécessaire de considérer chacune des configurations possibles de la particule : à chacune d'elle correspond une valeur f_i du coefficient de frottement et la valeur de f figurant dans l'expression (3) de la constante de diffusion de translation sera la moyenne de toutes les valeurs de f_i pour toutes les configurations possibles.

On conçoit l'extrême difficulté que peut rencontrer un tel calcul de moyenne, en particulier dans le cas où la particule est une chaîne moléculaire : d'une part en effet l'hydrodynamique permet de calculer f_i seulement si le corpuscule est de forme géométrique simple et d'autre part la statistique des chaînes moléculaires est encore incapable de donner, sauf dans des cas très simples, une description suffisante de l'ensemble des configurations possibles.

En attendant donc une théorie satisfaisante établie sur les bases logiques auxquelles nous venons de faire allusion, nous nous proposons de développer une méthode approchée qui permette de prévoir et de décrire — au moins qualitativement — les propriétés physiques des solutions étendues de chaînes moléculaires et de les relier à leur structure ainsi qu'à leur dynamique interne.

L'idée que nous proposons est très simple : on remplace l'ensemble des configurations de la chaîne par la configuration la plus probable. Cette dernière, on le verra, se trouve inscrite dans une surface de révolution. On considère ensuite la particule solide limitée par cette surface : nous l'appelons « particule équivalente à la chaîne moléculaire ». L'hypothèse fondamentale est alors que les propriétés de la suspension des molécules en chaîne (pression osmotique, diffusion brownienne, viscosité intrinsèque, etc...) sont les mêmes que celles de la suspension, à concentration égale, des particules équivalentes.

En d'autres termes on admet qu'une solution de molécules en chaînes présente, du point de vue de ses propriétés cinétiques, les mêmes propriétés qu'une suspension de petits solides qui sont les particules équivalentes.

On détermine, selon les méthodes discutées dans le premir chapitre, à l'aide de ϖ, Δ et η_i, la masse M_1 le volume V et l'allongement p des particules équivalentes. On relie ensuite, à partir de considérations statistiques, V et p au degré de polymérisation N de la chaîne, ainsi qu'à sa structure moléculaire.

Il est bien évident que ces hypothèses générales ne peuvent être admises sans discussion que dans les cas simples suivants :

1. La concentration des solutions examinées est telle que les interactions entre particules sont négligeables.

2. Il ne s'exerce sur la particule aucun effort extérieur assez grand pour qu'elle subisse une déformation. La forme de la particule équivalente dépend en effet de la loi statistique définissant les positions relatives de ses constituants. Si un effort est exercé sur la chaîne de manière que les configurations de celle-ci soient modifiées, la particule équivalente est elle-même déformée. La particule équivalente est donc un solide déformable. L'étude de ses déformations n'est aucunement impossible mais, pour l'instant, nous supposerons que les conditions de l'expérience sont telles que ces déformations sont négligeables. Cela implique, par exemple, que l'écoulement dans le viscosimètre servant à la mesure de η_i se fasse avec un gradient de vitesse négligeable :

sinon il faudrait effectuer les mesures de viscosité avec des vitesses d'écoulement de plus en plus faibles, et extrapoler les résultats de mesure à la vitesse nulle.

A) **Résultats principaux sur la statistique des chaînes.** — Cons dérons une chaîne const tuée par N chaînons $L_1, L_2, L_3 \ldots L_N$, articulés en $A_1, A_2, \ldots, A_{N-1}$; soit a leur longueur et α le supplément de l'angle de valence (fig. 2).

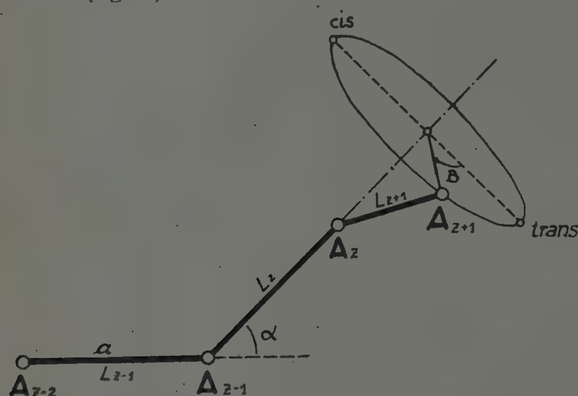


Fig. 2.

On définira une configuration de la chaîne par la distance $r = A_0A_N$ entre ses extrémités.

L'ensemble de toutes les configurations sera statistiquement connu si l'on connaît le pourcentage

$$W(r)dr$$

de chaînes dont les extrémités sont l'une de l'autre à une distance comprise entre r et $r + dr$.

$W(r). dr$ est encore la probabilité que l'on a de trouver les extrémités de la chaîne à une distance l'une de l'autre comprise entre r et $r + dr$.

Nous appellerons $\bar{r}$ la valeur moyenne de r, L sa valeur la plus probable, δ_N^2 la valeur moyenne de r^2, prises pour toutes les configurations ;

$\bar{r}$ et L se calculent à partir de $W(r)$, δ^2 peut être calculé directement.

a) *Chaînes à rotation libre.* — Nous considèrerons tout d'abord le cas où toutes les orientations de chaque chaînon sur le cône de valence sont également probable. La chaîne est alors dite « à rotation libre ».

Dans ce cas l'expression exacte de W (r) est encore inconnue. Il en est donc de même de $\bar{r}$ et de L.

La valeur de δ_N^2 a été calculés directement (5) et l'on a trouvé

$$(16) \qquad \delta_N^2 = a^2 \frac{N(1 - \mu^2) - 2\mu + 2\mu^{N+1}}{(1 - \mu)^2}$$

où $\mu = \cos \alpha$.

En général le terme μ^{N+1} est négligeable et l'on a

$$(17) \qquad \delta_N^2 = a^2 \frac{N(1 - \mu^2) - 2\mu}{(1 - \mu)^2}.$$

Dans le cas où, par exemple, la chaîne est hydrocarbonée et à liaison simple $\cos \alpha = 1/3$ et l'on a :

$$(18) \qquad \delta_N^2 = a^2[2N - 1,5].$$

Quand N est assez grand pour que l'on puisse admettre que δ_N^2 est donné par la formule approchée :

$$(19) \qquad \delta_N^2 = a^2 N \frac{1 + \mu}{1 - \mu}$$

alors on peut en même temps, puisque δ_N^2 est proportionnel à N, admettre (6) que la chaîne est du type de Gauss, c'est-à-dire que la fonction $W(r)$ est donnée par les lois ordinaires du « random-walk » :

$$(20) \qquad W(r) = \frac{4\pi r^2}{\left(\lambda\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\right)^3} l^{-\frac{3r^2}{2\lambda^2}}$$

où

$$(21) \qquad \lambda^2 = \delta_N^2 = a^2 N \frac{1 + \mu}{1 - \mu}.$$

Dans ce cas les valeurs de $\bar{r}$ et de L sont calculables et l'on sait que le calcul donne :

$$(22) \qquad \frac{L}{\delta} = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,81$$

et

$$(23) \qquad \bar{r}/\delta = \sqrt{\frac{8}{2\pi}} = 0,92.$$

b) *Chaînes à rotation non libre.* — Mais il arrive en général que toutes les positions de chaque chaînon sur le cône de valence correspondant ne soient pas également probables, soit par suite de l'existence d'une énergie potentielle non uniforme pour toutes les positions du chaînon (interactions) soit par suite d'empêchements stériques de rotation.

Ce cas a été examiné par divers auteurs (7) et, tout récemment ici même par BENOIT (8), qui a traité le cas le plus général.

Dans le calcul de BENOIT on imagine que la répartition de A_{z+1} (fig. 2) sur le cercle de base dépend d'une énergie W. La relation entre W et la position de A_{z+1} définie par l'angle B est supposée du type particulièrement simple donné par la relation

$$(24) \qquad W = \frac{W_0}{2}(1 - \cos B)$$

si W_0 est positif la position trans est favorisée, si W_0 est négatif c'est la position cis (*).

Mais on peut également imaginer que les positions cis ou trans soient favorisées en moyenne parce qu'un arc d'amplitude $2B_0$ est interdit autour de l'autre position. Le calcul reste le même.

Nous rappelons que le résultat est le suivant :

$$\delta^2 = a^2\left(\frac{\mu - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} S_1 - \frac{\mu - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} S_2\right)$$

où S_1 et S_2 sont les valeurs prises par

$$S = \frac{2\lambda^{N+1} - N\lambda^2 + N - 2\lambda}{(\lambda - 1)^2}$$

quand on remplace λ par les valeurs λ_1 et λ_2 des racines de l'équation :

$$\lambda^2 - \mu(1 - \eta)\lambda - \eta = 0$$

expression dans laquelle η est un paramètre dont la signification est la suivante :

S'il s'agit d'empêchements stériques

$$\eta = \frac{\sin B_0}{\pi - B_0}$$

s'il s'agit d'interactions du type (24) :

η est (en statistique de Boltzmann) la solution de l'équation différentielle :

$$2\frac{d\eta}{d\left(\frac{w_0}{kT}\right)} + \eta^2 - \frac{2\eta}{\frac{w_0}{kT}} - 1 = 0.$$

La valeur de δ^2 s'exprime analytiquement dans les cas extrêmes suivants :

1° Si le nombre de chaînons est très grand et les positions cis ou trans faiblement favorisées on peut écrire

(25) $$\delta_N^2 = a^2 N \frac{1 + \mu}{1 - \mu}(1 + \varepsilon)$$

où ε est un terme assez petit pour que ses puissances supérieures à l'unité soient négligeables.

La signification de ε est la suivante :
dans le cas des interactions :

(26) $$\varepsilon = \pm 2\frac{w_0}{kT}$$

le signe + correspondant au cas où la position trans est favorisée, le signe — au cas contraire.

Dans le cas des empêchements stériques de rotation

(27) $$\varepsilon = \pm 2\frac{\sin B_0}{\pi - B_0}$$

* Cette hypothèse peut être sans difficulté de principe remplacée par une hypothèse moins simple : par exemple qu'il existe une barrière de potentiel entre les positions cis et trans.

les signes + et — correspondant encore respectivement aux cas où les positions trans ou cis sont favorisées.

L'équation (25) montre que δ_N^2 est proportionnel à N, ce qui montre que, dans ce cas, la fonction $W(r)$ est encore du type de Gauss. Elle est donc donnée par l'équation (20) où l'on fera

(28) $$\lambda^2 = \delta_N^2 = Na^2\frac{1 + \mu}{1 - \mu}(1 + \varepsilon).$$

2° Empêchements stériques ou interactions considérables.

Si la chaîne est presque complètement allongée en zig-zag planaire (position trans très favorisée) on peut écrire :

(29) $$\delta_N = Na \cos\frac{\alpha}{2}[1 - N\varepsilon']$$

où ε' est encore une quantité très petite.

(30) $$\varepsilon' = \frac{1}{6}\cos^2\frac{\alpha}{2}\cdot\frac{kT}{w_0}$$

dans le cas des interactions avec une valeur très élevée de $\frac{w_0}{kT}$ et

(31) $$\varepsilon' = \frac{1}{6}\cos^2\frac{\alpha}{2}\left[1 - \frac{\sin B_0}{B_0}\right]$$

dans le cas où l'amplitude $2B_0$ de la rotation autour de la position trans est très faible.

Dans ce cas la fonction $W(r)$ est inconnue. Il en est donc de même des expressions de $\bar{r}$ et de L, Cependant les valeurs possibles de r forment un ensemble dont les limites inférieure et supérieure sont suffisamment voisine pour que l'écart entre $\bar{r}$, L et δ soit négligeable en première approximation.

B) **Forme de la particule équivalente.** — *a) Définition fondamentale.* — Nous n'avons, jusqu'ici, défini une configuration donnée de la chaîne moléculaire que par la distance de ses deux extrémités. Cela est insuffisant puisque, cette grandeur étant donnée, il existe encore de nombreuses configurations possibles correspondant aux diverses positions que peuvent prendre les chaînons intermédiaires. Aussi chercherons-nous à définir la configuration la plus probable d'une chaîne en considérant les positions relatives les plus probables des divers chaînons les uns par rapport aux autres.

Considérons l'articulation A_z. Les portions de chaîne A_0A_z et A_zA_N comportent respectivement

Z et N-Z chaînons (fig. 3). Nous appellerons configuration la plus probable de la chaîne celle qui est telle que, quelle que soit la valeur de Z (qui varie de 1 à N), le point A_Z soit à la distance la plus probable des extrémités A_0 et A_N.

La distance la plus probable entre les extrémités de la chaîne de Z chaînons étant, tout au moins dans le cas où la position cis n'est pas favorisée, une fonction croissante de Z, la distance la plus probable

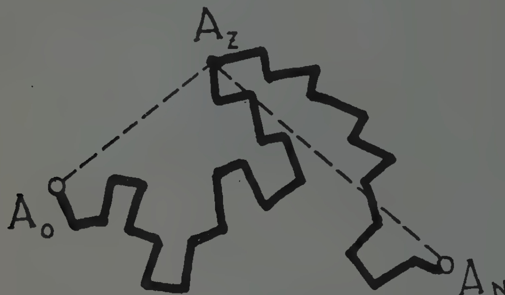


Fig. 3.

entre A_0 et A_N est la plus grande parmi toutes les valeurs L_Z. L_N représentera donc la longueur de la particule équivalente.

Soient P_0 et P_N deux points distants de la longueur L_N. La position P_Z la plus probable de A_Z se trouve sur le cercle de rayon ρ_Z (fig. 4) intersection des sphères de centres P_0 et P_N et de rayons respectivement égaux à L_Z et L_{N-Z}.

Quand on examine la position de toutes les articulations c'est-à-dire quand Z varie de O à N la circonférence balaie une surface de révolution admettant P_0 P_N comme axe. C'est cette surface qui limite, par hypothèse, la particule équivalente à la chaîne que nous considérons — sous les réserves déjà faites — comme un petit solide qui peut remplacer, du point de vue des propriétés statistiques et hydrodynamiques, la chaîne moléculaire réelle.

Le rayon R_N de la particule équivalente est donné simplement (fig. 4) par l'équation

$$R_N^2 = L_{N/2}^2 - \frac{1}{4} L_N^2.$$

b) *Expression des dimensions de la particule équivalente.* — Pour avoir les dimensions de la particule équivalente il faut connaître la relation donnant L_Z en fonction de Z et de la structure moléculaire de la chaîne.

Or, dans l'état actuel des choses, nous avons vu que ces relations ne sont connues que si la chaîne est du type de Gauss. On distinguera donc deux cas.

1. *Chaînes de Gauss.* — Nous avons vu que l'expression la plus générale était donnée par l'équation (28)

On a donc :

$$L_Z = 0{,}81a \sqrt{Z \frac{1+\mu}{1-\mu}} \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right).$$

On démontrera alors facilement que la particule équivalente est une sphère dont le diamètre est :

$$L_N = 0{,}81a \sqrt{N \frac{1+\mu}{1-\mu}} \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) \quad (32)$$

expression dans laquelle ε est donné, selon les cas, par les équations (26) ou (27).

Nous rappelons que l'équation (32) n'est applicable que pour les grandes valeurs de N (c'est-à-dire telles que 2μ soit négligeable devant $N(1-\mu^2)$ et que pour ε petit (c'est-à-dire ε négligeable devant l'unité).

2. *Chaînes presque complètement tendues.* — Dans ce cas, et mettant à profit la remarque finale du paragraphe *b* 2° du chapitre II A, nous admettons que la répartition des valeurs de *r* est assez resserrée pour que l'on ne commette pas d'erreur considérable en confondant δ et L.

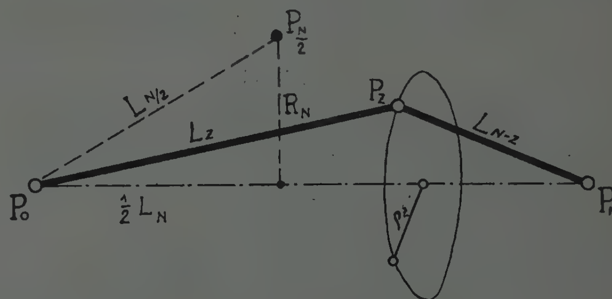


Fig. 4.

Cette approximation sera d'autant plus légitime que la chaîne sera plus voisine du zig-zag planaire.

Nous poserons alors, selon (29)

$$L_Z = Za \cos \frac{\alpha}{2} [1 - Z\varepsilon] \quad (33)$$

ε étant donné, selon le cas, par les équations (30) ou (31).

Dans ces conditions la particule équivalente a la forme d'un fuseau, que nous assimilerons à un ellipsoïde de révolution, dont la longueur est

$$L_N = Na \cos \frac{\alpha}{2} [1 - N\varepsilon] \quad (34)$$

et le rayon équatorial

(35) $$R_N = \frac{N}{2}\, a \cos\frac{\alpha}{2}\sqrt{N\varepsilon}.$$

Rappelons que ces formules ne sont valables que pour les valeurs de $N\varepsilon$ suffisamment petites devant l'unité pour que l'on puisse négliger les termes de degré supérieur.

3. *Cas général.* — Dans le cas général nous ne pouvons plus donner les explications de L_N et de R_N. Il nous faut calculer ces grandeurs dans chaque cas particulier d'après les formules données par BENOIT.

Nous donnerons des exemples numériques plus loin. La conclusion de ce chapitre est que, ayant maintenant les dimensions de la particule équivalente, il nous est possible — en assimilant cette dernière à un petit solide — de déterminer les propriétés cinétiques des solutions de chaînes déformables à concentration très faible. Nous n'avons qu'à appliquer les résultats exposés dans la première partie de ce travail.

Rappelons que nous ne devions considérer que les conditions expérimentales telles que la particule équivalente ne soit pas déformée par un champ de force extérieure.

Rappelons de plus que nous admettons que la particule équivalente se conduit comme un véritable solide massif, c'est-à-dire qu'elle ne se laisse pas traverser sans difficultés par les molécules du solvant. Nous pensons en effet que l'on ne peut craindre un effet de « porosité » que dans les cas exceptionnels où l'on a à faire avec des chaînes presque rigides et comprenant un énorme nombre de chaînons, de telle sorte que ses dimensions deviendraient quasi microscopiques.

Dans ce qui suit nous ne considèrerons que les viscosités et les constantes de diffusion des chaînes aliphatiques normales, réservant à plus tard le soin d'accumuler les comparaisons avec l'expérience dans les cas les plus divers.

III. — CHAINES HYDROCARBONÉES A LIAISON SIMPLE

Les dimensions de la particule équivalente sont alors données par les équations (32), (34) et (35) où l'on fait

$$a = 1{,}54\,\text{Å}$$
$$\mu = \cos\alpha = 1/3.$$

Elles deviennent (unités Å) :

pour la particule sphérique (chaîne de Gauss)

(36) $$2R_N = L_N = 1{,}76\sqrt{N}\cdot(1+\varepsilon)$$

pour la particule allongée

$$\left.\begin{aligned} L_N &= 1{,}256N[1 - N\varepsilon] \\ 2R_N &= 1{,}256N\sqrt{N\varepsilon} + 2 \end{aligned}\right\} \quad \varepsilon = \frac{1}{9}\frac{KT}{W_0} \quad (37) \quad \text{ou} \quad \varepsilon = \frac{1}{9}\left(1 - \frac{\sin B_0}{B_0}\right). \quad (38)$$

Le terme 2 ajouté correspond à deux fois le rayon de l'atome de carbone dont l'encombrement intervient dans l'épaisseur de la particule équivalente.

A) **Viscosité des solutions étendues.** — a) *Cas des chaînes de Gauss.* — Dans ce cas la viscosité intrinsèque des solutions est donnée par l'équation (12) :

$$\eta_i = \frac{1}{M_1}\, AV$$

où M_1, masse de la « particule sèche » est ici égale à N. g (g masse du monomètre)

$A = 2{,}50$ puisque la particule est sphérique

$$V = \frac{\pi}{6}(L_N)^3.$$

Il s'en suit que l'on a

(39) $$g \cdot \eta_i = 7{,}12 \cdot (1+\varepsilon)^3 \cdot \sqrt{N} \cdot 10^{-24}.$$

1. *Effet du degré de polymérisation.* — Par conséquent, dans ce cas particulier, la viscosité intrinsèque est proportionnelle à la racine carrée du degré de polymérisation.

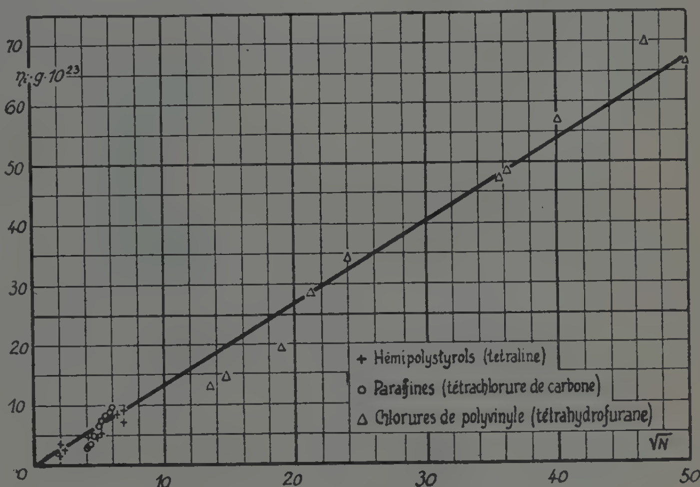


Fig. 5.

On possède malheureusement assez peu de données expérimentales parfaitement sûres, sur la viscosité intrinsèque des longues chaînes aliphatiques.

Nous avons cependant porté, dans la figure 5, un certain nombre de résultats de mesure. Les uns,

concernant les paraffines ont porté sur des substances moléculairement définies et ont été effectuées avec une grande précision. Les autres présentent une beaucoup plus grande incertitude. On remarque cependant que la proportionnalité à $\sqrt{N}$ est convenablement vérifiée pour les hémipolystyrols ainsi que pour les chlorures de polyvinyle. Dans ces deux cas, la valeur de ε est du même ordre de grandeur et égale à 0,22.

S'il s'agit, comme il est probable, d'interactions, la différence d'énergie entre les positions cis et trans est telle que

$$W_0 = 0{,}22kT$$

W_0 serait donc ainsi de l'ordre de 120 calories par mole.

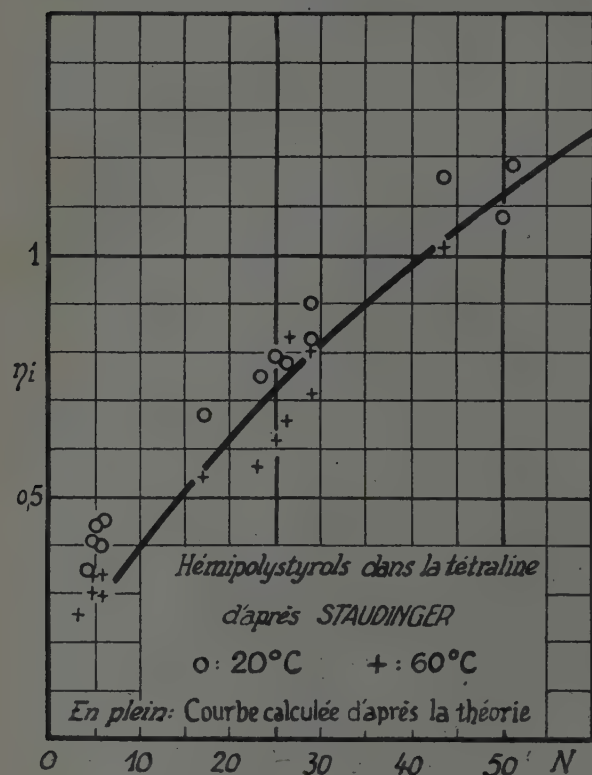
La figure 6 donne les valeurs expérimentales de η_i la courbe en plein est calculée d'après l'équation (39).

2. *Effet de la température.* — Le terme ε décroît quand T augmente. Il en est donc de même de η_i. On voit que l'on a, pour un polymère donné,

$$[\eta_i]_T = [\eta_i]_{T\to\infty}(1+\varepsilon)^3. \tag{40}$$

Les mesures de Staudinger et Schneiders [9], sur les chlorures de polyvinyle (fig. 6) montrent nettement une diminution de η_i en fonction de T, dont l'ordre de grandeur est donné correctement par l'équation (40).

b) *Cas général.* — 1° *Influence de* N. — En général, *et quelle que soit la nature de la chaîne*, l'application de la théorie de la particule équivalente permet de prévoir que la viscosité intrinsèque d'une solution est donnée, en fonction du degré de polymérisation, par une courbe du type de celui de la figure 7.



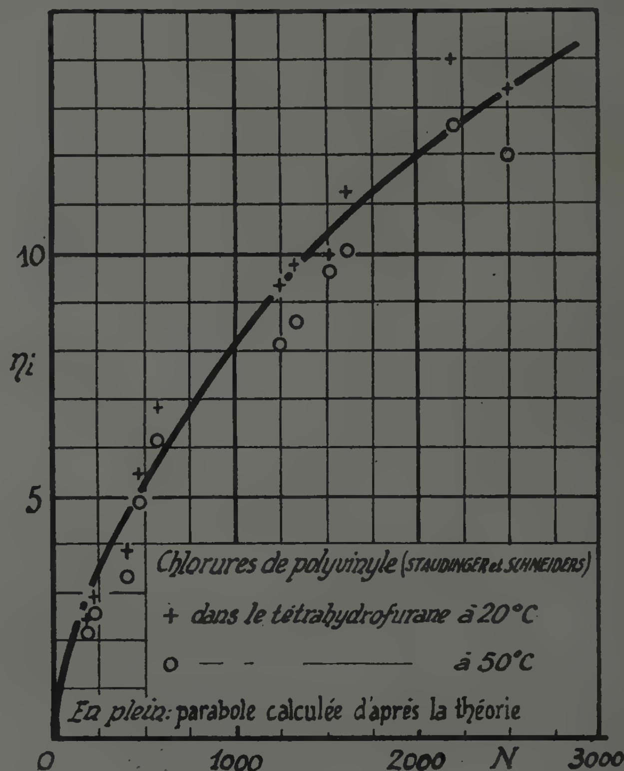


Fig. 6.

Quand N est petit et grandes les interactions (par exemple pour les chaînes cellulosiques de faible D. P) ; la chaîne se comporte comme un bâtonnet et la valeur de η_i croît grossièrement comme N^2. Dans les régions des grandes valeurs de N η_i croît sensiblement comme N. Dans la région intermédiaire, il existe un point d'inflexion qui peut selon l'échelle adoptée et la nature de la chaîne faire croire à la validité de la loi de Staudinger. Dans le domaine qui suit immédiatement la région rectiligne la courbe peut être représentée par des équations du type employé par Huggins [10].

$$\eta_i = KN^\alpha$$

où α est compris entre 1 (région d'inflexion) et 0,5 (domaine des particules équivalentes sphériques).

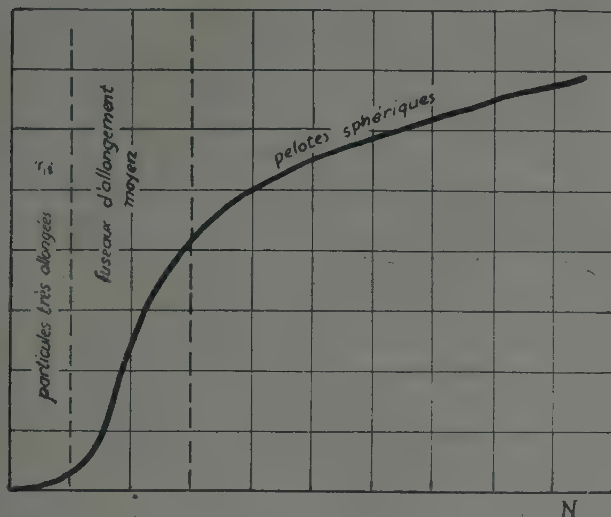


Fig. 7.

2° *Influence des interactions.* — Considérons maintenant une chaîne de nature déterminée. Si l'on suppose que les interactions du type étudié dans le chapitre précédent se font jour, la courbe donnant η_i en fonction de N prend, tout en conservant la même forme générale des allures différentes.

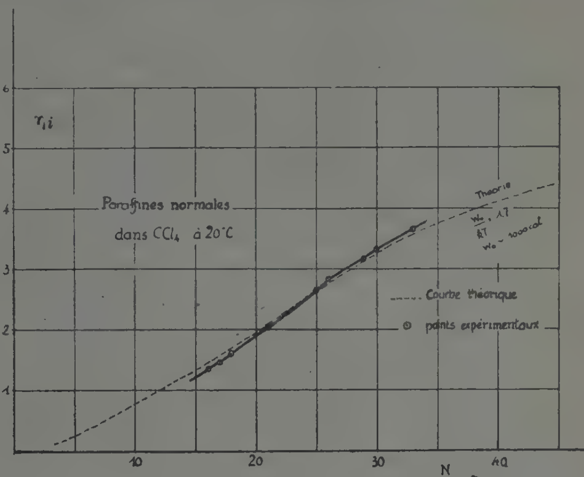


Fig. 9.

La figure 8 donne les fonctions η_i (N) calculées pour diverses valeurs de $\frac{W_0}{kT}$ dans le cas des chaînes paraffiniques normales. Or, dans ce cas, on possède un certain nombre de données expérimentales hautement précises [11].

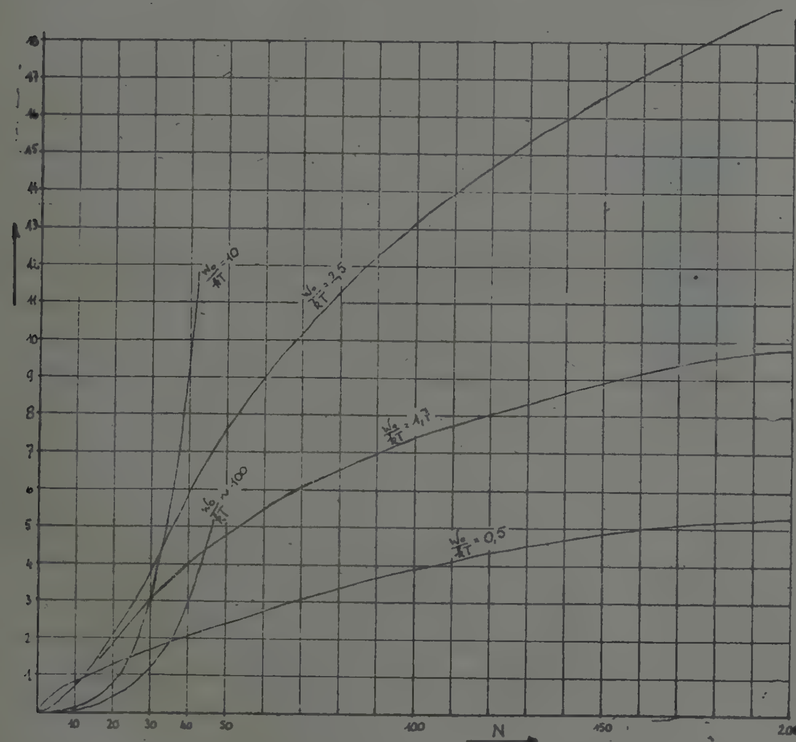


Fig. 8.

On pourra constater, sur la figure 9, que les résultats expérimentaux sont remarquablement repré sentés par la courbe théorique correspondante à $\frac{W_0}{kT} = 1,7$ soit à une énergie d'interaction favorisant la position trans de 1.000 calories environ par mole.

Nous rappelons qu'en dehors du paramètre $\frac{W_0}{kT}$ les seules données numériques sur lesquelles se base la théorie sont :

la distance $a = 1,54$ Å entre deux atomes de carbone successifs, la valeur $\cos \alpha = 1/3$ du cosinus de l'angle de valence, et la masse moléculaire des hydrocarbures étudiés.

Mieux encore que dans le cas des hémipolystyrols et des chlorures de polyvinyle ci-dessus étudiés la particule équivalente rend donc compte même quantitativement des phénomènes observés.

Nous donnons dans le tableau III les dimensions en Å des particules équivalentes à un certain nombre de

molécules de paraffines en admettant pour w_0/kT la valeur 1,7 qui donne les valeurs correctes de η_i.

TABLEAU III

Dimensions des particules équivalentes aux paraffines normales

Paraffine	C_9H_{20}	$C_{17}H_{36}$	$C_{21}H_{44}$	$C_{33}H_{68}$	$C_{41}H_{84}$	$C_{81}H_{164}$
$2R_N$(Å)	5,0	9,1	12,6	15,3	16,6	26,6
L_N(Å)	7,3	11,4	13,0	17,0	19,1	27,6
N_i calculé	0,57	1,6	2,0	3,4	4,1	6,8

On voit aisément sur cet exemple, que la particule équivalente passe progressivement de la forme d'un ellipsoïde allongé à celle d'une sphère.

Enfin, pour en terminer, notons que les courbes de la figure 8 permettent de prévoir l'influence de la température sur la valeur de η_i. On voit que lorsque la température augmente à partir du zéro absolu la valeur de η_i commence par croître, passe rapidement par un maximum (vers T = 150°K pour $C_{35}H_{72}$ par exemple) pour décroître lentement quand la température continue à croître. Nous croyons inutile de surcharger ce mémoire par une discussion approfondie de ce phénomène : nous réservons cela pour plus tard.

B) **Constantes de diffusion.** — Ayant les dimensions de la particule équivalente la constante de diffusion de translation Δ se calcule sans difficulté d'après les équations (4) et (5).

N'ayant pour l'instant aucune donnée expérimentale à comparer à la théorie, nous réservons encore ce calcul numérique pour plus tard.

Nous indiquerons seulement que dans le cas des pelotes sphériques la valeur de Δ est inversement proportionnelle à $\sqrt{N}$. Par exemple, dans le cas d'une chaîne aliphatique, à faible interaction on trouve :

$$\Delta = \frac{kT}{16,6\sqrt{N}(1+\varepsilon)}.$$

IV. — CONCLUSIONS

On se rend compte que ce travail manque d'une base expérimentale suffisamment solide. Seules quelques données relatives aux chaînes hydrocarbonées simples ont pu être employées.

Cependant, les considérations présentées s'appliquent à des cas beaucoup plus généraux.

En particulier, l'auteur se propose de dépouiller les données expérimentales relatives aux chaînes cellulosiques ainsi qu'aux chaînes comportant des doubles liaisons.

Mais il semble qu'on se heurte toujours à la même difficulté fondamentale : celle d'obtenir des données expérimentales sur des substances parfaitement définies du point de vue de leur degré de polymérisation.

Il est également d'un intérêt extrême d'examiner le cas des chaînes polypeptidiques. Mais là encore les données expérimentales manquent de précision.

Nous ne pourrons donc, en dépit de son succès apparent pour la théorie de la viscosité, véritablement juger si la méthode dite de la particule équivalente — comme toute autre théorie dans ce domaine, d'ailleurs — mérite d'être approfondie que lorsque nous disposerons de données expérimentales sûres sur des substances moléculairement définies.

BIBLIOGRAPHIE

(1) SADRON. — *Mémorial du Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat*, 1943, 30, 92.

(2) PERRIN. — *J. de Physique*, 1934, p. 497 ; 1939, p. 1.

(3) BURGERS. — Second Report on Viscosity and Elasticity. *Acad. des Sc. de Hollande*, XVI, n° 4, 1938.

(4) PETERLIN. — *Zeits. für Phys.*, 1938, III, p. 232.

(5) EYRING *Physical Review*, 1932, **39**, p. 746.
DELANGE. — Voir référence (1).

(6) Voir par exemple W. KUHN, *Experientia*, 1945, p. 6.

(7) BENOIT. — Rapport au Colloque des Hauts Polymères, 1946.

(8) STAUDINGER. — *Hoch molekulare organische Verbindungen.* Berlin, 1932, p. 174.

(9) STAUDINGER et SCHNEIDERS. — *Ann. der Chemie*, 1939, 541, p. 181.

(10) HUGGINS. — Voir par exemple *Journ. Phys. Chim.*, 1938 **42**, p. 911.

(11) MEYER (H. H.) et VAN WIJK. — *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, p. 1067.
STAUDINGER. — *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, p. 204 et 218.

DISCUSSION

I) **Intervention du Professeur J. J. Hermans.** — M. SADRON est enclin de traiter les pelotes moléculaires comme des particules rigides. C'est pourquoi il a introduit la « particule équivalente ». Dans le cas limite d'une sphère de haut degré de polymérisation on en déduit une loi de la forme $\eta_{sp} \sim \sqrt{M}$.

D'autre part, les théories de HUGGINS (1), KUHN et KUHN (2) HERMANS (3), KRAMERS (4), supposent que la molécule en chaîne peut être considérée comme une pelote qui est parfaitement « poreuse » (free-drained coil, völlig durchspültes Knäuel). Dans ce cas on trouve la loi de STAUDINGER $\eta_{sp} \sim M$.

Or, il est évident qu'en réalité il n'existe pas de pelote complètement poreuse. Il y a toujours une interaction de nature hydrodynamique entre les constituants de la chaîne. M. SADRON est d'opinion que cette interaction hydrodynamique est

tellement prononcée que l'on est obligé de traiter la pelote comme une particule rigide. Mais je crois que cela recommence à être sérieusement valable qu'avec un haut degré de polymérisation ou avec des pelotes très serrées.

Par exemple, les chaînes purement paraffiniques ont un haut « degré de pliage » et par là la densité moyenne dans la pelote est grande, ce qui entraîne une forte interaction hydrodynamique. Dans les dérivés de la cellulose, au contraire, cette densité est beaucoup plus petite, ce qui explique pourquoi la loi de STAUDINGER y est vérifiée par l'expérience.

Une expression approximative pour la densité moyenne dans la pelote peut être donnée quand on fait usage de la notion d'élément statistique de KUHN, qui comprend un certain nombre v de groupes monomères. On déduit de la viscosité que v est 3 environ pour les paraffines mais atteint une valeur de 20 à peu près pour les dérivés cellulosiques. Pour celles-ci

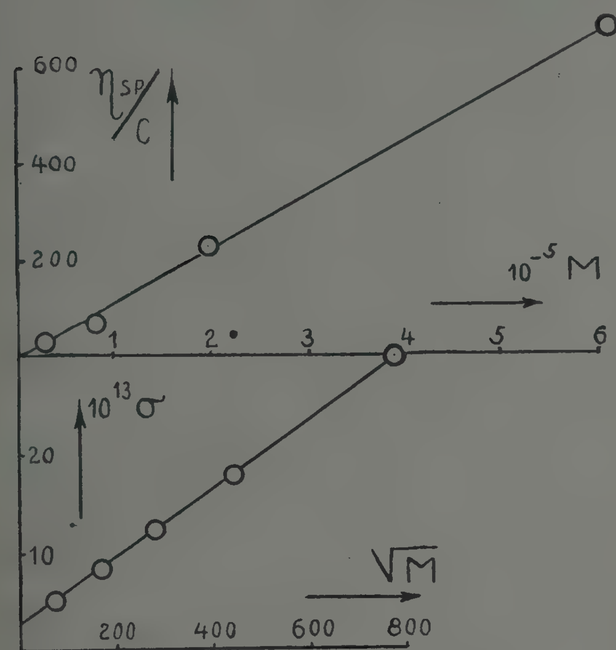


Fig. 1. — η_{sp}/c en fonction du poids moléculaire M, et constante de sédimentation σ en fonction de $\sqrt{M}$ pour nitrocellulose dans l'acétone.

l'élément statistique de KUHN a donc un poids moléculaire de 5000 environ et une molécule doit avoir un poids moléculaire de 30.000 ou plus pour qu'elle se comporte comme une « chaîne de Gauss ». Pour la densité moyenne dans la pelote on trouve alors une valeur qui est environ 20 fois plus petite que celle d'une pelote paraffinique de même degré de polymérisation, et il semble peu probable que tout le liquide enveloppé par une pelote de cette petite densité soit entraîné dans le mouvement de la particule.

Je crois donc que la théorie de M. SADRON représente le cas limite d'une pelote serrée tandis que le modèle de la pelote poreuse représente l'autre cas extrême. Il est très probable que la réalité constitue un cas intermédiaire, de telle sorte que, selon le cas, on trouve des pelotes plus ou moins « poreuses » ou plus ou moins « rigides ». Cette idée a déjà été élaborée par KUHN en 1943 [5].

Il est toutefois évident que, pour faire accepter cette opinion, il faut répondre à une objection qu'on pourrait faire. Car, on sait bien que dans la *sédimentation* des molécules en chaîne, l'interaction hydrodynamique des chaînons est très forte. Dans cette sédimentation, la vitesse de toutes les parties de la pelote est de même signe, c'est-à-dire que chaque chaînon entraîne le liquide ambiant dans la même direction. Il en résulte que la vitesse de la pelote devient pratiquement celle d'une sphère rigide.

Mais cette interaction hydrodynamique n'est pas du même ordre de grandeur dans la mesure de la viscosité. Car, dans ce cas là on a affaire à un *gradient* de vitesse. La vitesse n'est donc pas de même signe pour tous les chaînons de la particule, et l'interaction hydrodynamique devient beaucoup plus petite.

Il s'en suit qu'on peut trouver une vitesse de sédimentation qui dépend fortement du poids moléculaire et en même temps une viscosité qui est en bon accord avec la loi de STAUDINGER. La figure 1 a rapport aux nitrocelluloses dans l'acétone [6]. On voit que η_{sp}/c est proportionnel à M et que σ est une fonction linéaire de $\sqrt{M}$ jusqu'à une valeur de M qui est vraiment très grande.

Il est à remarquer qu'une relation de la forme $\sigma = a + b\sqrt{M}$ a été signalée pour la première fois par KUHN et KUHN [7].

Réponse de M. Sadron. — 1° La théorie de la particule équivalente ne se limite pas au cas des chaînes suffisamment longues et souples pour que leur forme la plus probable soit une pelote sphérique. Dans le cas des faibles degrés de polymérisation, ou des rotations fortement empêchées, la particule équivalente se rapproche de la forme d'un bâtonnet. Quand N augmente elle se gonfle et tend vers la forme sphérique : c'est ce qui permet de trouver une forme en S pour la courbe donnant la viscosité intrinsèque en fonction du degré de polymérisation.

2° Pour que l'effet de porosité, dans le cas des pelotes sphériques, puisse être invoqué il faut que l'expérience le rende logiquement nécessaire. On a vu que la particule équivalente donne une bonne représentation qualitative et quantitative des phénomènes dans le cas des chaînes carbonées à liaison simple. J'espère montrer prochainement qu'il en est de même dans le cas des chaînes cellulosiques pour lesquelles je conteste, en m'appuyant sur les mesures mêmes de STAUDINGER, que la loi de la proportionnalité à la masse soit valable.

Pour l'instant donc, du point de vue dont je me suis placé, l'hypothèse supplémentaire d'une porosité ne présente encore aucun intérêt urgent.

3° Au contraire les théories invoquées de HUGGINS, KUHN et KUHN, J. J. HERMANS et KRAMERS l'utilisent car, sans cette hypothèse, elles conduisent à la loi de STAUDINGER qui est fausse dans la généralité des cas, sinon dans tous. Je crois qu'avant d'admettre ainsi une hypothèse supplémentaire — qui se prête d'ailleurs mal à des développements quantitatifs — il eût été préférable de soumettre à l'examen critique l'hypothèse fondamentale qui est à la base de ces théories : à savoir l'assimilation d'une chaîne moléculaire à un chapelet de boules hydrodynamiquement indépendantes les unes des autres. L'hypothèse selon laquelle, dans un écoulement laminaire, le coefficient de frottement d'une sphère est indépendant de l'existence et de la position d'obstacles même voisins est absolument irrecevable, même comme première approximation. Quelle que puisse être l'ingéniosité et la valeur des autres considérations développées dans ces théories, elles ne peuvent conduire à des résultats vérifiables par l'expérience.

4° De plus, ainsi que le montre J. J. HERMANS, l'hypothèse d'une porosité est à rejeter car elle conduit, à partir de la théorie du « chapelet », à des résultats en contradiction avec les observations faites sur les vitesses de sédimentation. L'argument invoqué par M. J. J. HERMANS pour essayer de justifier son point de vue ne repose, en dépit de son intérêt, sur aucune base hydrodynamique sûre. Je rappelle que logiquement la théorie de la particule équivalente conduit, sans complications supplémentaires, à l'interprétation correcte à la fois des viscosités intrinsèques et des vitesses de sédimentation.

En conclusion je crois que la discussion d'un effet de poro-

sité — très complexe d'ailleurs du point de vue moléculaire — ne présentera d'intérêt que lorsque les résultats d'expérience imposeront d'en suggérer l'hypothèse. A mon avis, cela n'est pas encore le cas : il convient d'abord d'épuiser les possibilités offertes par la théorie que j'ai proposée.

II) **Remarque du Professeur J. J. Hermans.** — Il existe une question fondamentale dans la théorie de la viscosité des particules oblongues qui paraît être à ce moment susceptible d'être

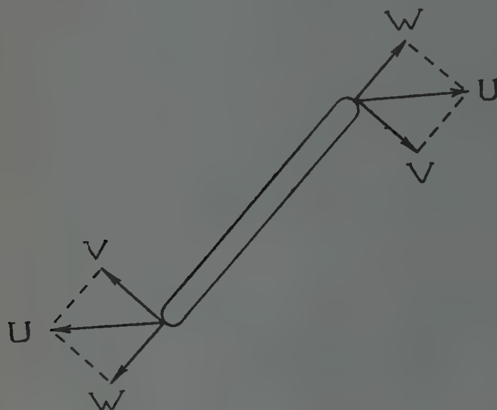


Fig. 2. — Particule oblongue dans un gradient de vitesse.

discutée. Pour provoquer une étude de ce problème, il paraît désirable de le signaler.

Voyons d'abord comment on fait le calcul de l'effet d'une particule oblongue sur la viscosité. Ce calcul a été fait, entre autre, par Burgers [8]. Considérons une baguette dans un gradient de vitesse (u). Cette vitesse a les composantes v et W. La composante v produit la rotation de la particule. Au cours de cette rotation, la particule suit le mouvement du liquide, qui donc n'en est pas perturbé. Il s'en suit que cette rotation ne donne aucune contribution directe à la viscosité. Evidemment il y a, à part cette rotation, le mouvement Brownien rotatoire, mais la contribution moyenne de ce mouvement Brownien est nulle parce que ces mouvements sont aussi fréquents dans la direction $+ v$ que dans la direction $- v$. La seule contribution directe à la viscosité est produite par la composante w, qui est annulée par la présence de la particule. Cela ne veut pas dire, qu'il n'existe aucune influence *indirecte* de la rotation. Car, c'est par cette rotation qu'on trouve une distribution non-uniforme des orientations quand le gradient de vitesse devient grand.

Or, Kuhn et Kuhn [9] ont avancé, que cette manière de raisonner doit être fausse. Car, si la rotation tend à établir une distribution non-uniforme, cet effet est détruit par le mouvement Brownien. Il faut donc que ce mouvement Brownien soit, par préférence, dirigé vers la direction $- v$. Ce « mouvement Brownien dirigé « doit alors contribuer à la viscosité.

Cet effet est sans doute très important pour la théorie, mais il faut remarquer qu'il n'est pas du tout évident. Car, dans le mouvement Brownien il faut distinguer : la moyenne $\bar{v}$ de la vitesse d'une seule particule (moyenne dans le temps) et la moyenne v_m de la vitesse d'un grand nombre de particules à un certain moment. On a : $v_m = - D/c$ grad. c, si c est la concentration et D le coefficient de diffusion, mais $\bar{v} = 0$ [10]. Donc, le résultat dépend de la façon dont on détermine la valeur moyenne de la vitesse du mouvement Brownien et il, n'est pas du tout évident qu'il faut considérer v_m plutôt que $\bar{v}$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. D. Huggins. — *J. Phys. Chem.*, **42**, 911 (1938) ; **43**, 439 (1939) ; *J. appl. Phys.*, **10**, 700 (1939).
(2) W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1394 (1943).
(3) J. J. Hermans — *Kolloid Z.*, **106**, 22 (1944) ; *Physica*, 10, 777 (1943).
(4) H. A. Kramers. — *Physica*, **11**, 1 (1944) ; *J. chem. Phys.*, 14, 415.
(5) W. Kuhn and H. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1394 (1943).
(6) H. Mosimann. — *Helv. Chim. Acta*, **26**, 61 (1943).
(7) W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1394 (1943).
(8) J. M. Burgers. — *2d report on viscosity, Acad. Amsterdam*, 1938, p. 113.
(9) Kuhn et Kuhn. — *Helv. Chim. Acta*, **28**, 1533 (1945).
(10) Par exemple H. A. Kramers. — *Physica*, **7**, 284 (1940).

MÉTHODE DE MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE TRANSLATION EN SOLUTION

Par R. GIBERT, Clermont-Ferrand

La détermination de la forme et des dimensions des particules d'une solution constitue un problème fondamental de la physicochimie des colloïdes, et particulièrement de l'étude des macromolécules.

Dans le cas où l'on assimile la particule à un ellipsoïde de révolution, deux mesures au moins sont nécessaires pour la détermination des deux axes de la molécule, ou, ce qui revient au même, du volume et du rapport des axes.

Parmi les mesures susceptibles d'être utilisées dans cette intention, la détermination du coefficient de diffusion de translation présente un intérêt particulier, comme l'a montré Ch. SADRON dans une mise au point particulièrement claire (1). Ce coefficient est lié au volume et au rapport des axes de l'ellipsoïde représentatif de la molécule par des relations qui ont été établies d'une manière définitive par Fr. PERRIN (2).

Mais les nombreuses méthodes dont dispose l'expérimentateur pour cette détermination présentent des inconvénients divers.

Les méthodes utilisant un dosage chimique du corps diffusant manquent de précision.

Les méthodes optiques basées sur l'absorption lumineuse ou la fluorescence ne sont applicables que dans un domaine restreint.

Les méthodes optiques basées sur des mesures d'indice, ou mieux encore, de gradient d'indice, sont certainement les meilleures. La dernière en date, due à LAMM (3) est particulièrement élégante. Mais elle présente cependant l'inconvénient de nécessiter des solutions relativement concentrées, et où, par suite, la vitesse de diffusion est influencée par les interactions entre particules. Le coefficient de diffusion ainsi déterminé peut donc être assez différent du coefficient qui caractériserait la molécule libre. Il y avait donc intérêt à mettre au point une méthode de mesure du coefficient de diffusion assez sensible pour être applicable à des solutions très diluées, où les interactions entre particules puissent être considérées comme négligeables.

C'est une telle méthode que nous nous proposons de décrire dans la présente communication (*).

Description de l'appareil. — La figure I montre la disposition de l'appareil.

Un faisceau de lumière parallèle et monochromatique tombe sur un polariseur P, orienté de manière à fournir un faisceau dont le plan de polarisation fait un angle de 45° avec la verticale.

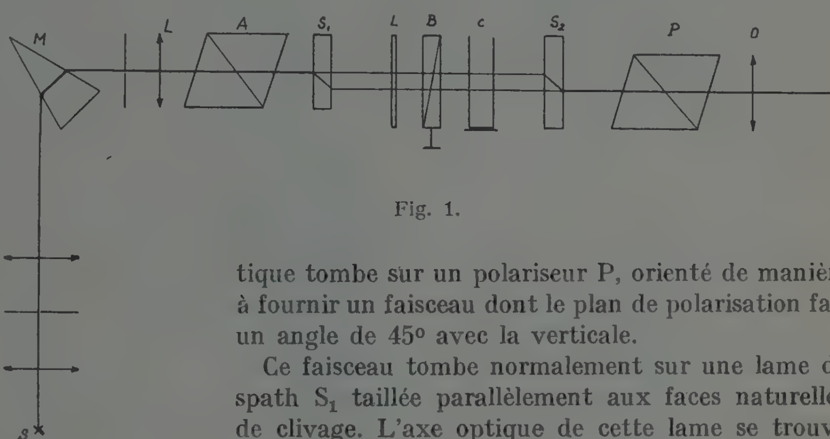


Fig. 1.

Ce faisceau tombe normalement sur une lame de spath S_1 taillée parallèlement aux faces naturelles de clivage. L'axe optique de cette lame se trouve dans le plan de la figure. La lame partage le faisceau en deux : le faisceau ordinaire F_1 et le faisceau extraordinaire F_2, vibrant dans des plans rectangulaires et séparés l'un de l'autre par une certaine distance a, fonction de l'épaisseur de la lame.

Une lame demi-onde L placée à la suite, et dont les lignes neutres font un angle de 45° avec la verticale, permute les plans de polarisation des faisceaux. Ceux-ci tombent enfin sur une lame de spath S_2 identique à la première et disposée identiquement. A la sortie de la lame, les faisceaux se recombinent pour

(*) Récemment, CALVET (4) a donné quelques indications sur une nouvelle méthode interférométrique, mais les renseignements incomplets que nous possédons ne nous permettent pas encore d'apprécier ses avantages et ses inconvénients.

redonner une lumière identique à celle tombant sur le spath S_1, et qui, par suite, est éteinte par l'analyseur A croisé avec le polariseur P.

Mais, si l'on introduit en C une cuve à face parallèle dans laquelle se déroule un phénomène de diffusion, deux rayons conjugués quelconques subissent à travers cette cuve des retards dont la différence est fonction du gradient d'indice qui règne dans la région traversée. Leur recombinaison à la sortie donne en général une lumière elliptique. En particulier, pour des retards multiples impairs d'une demi-longueur d'onde, la lumière obtenue est rectiligne et vibre dans un plan perpendiculaire au plan de vibration de la lumière primitive, d'où maximum de lumière à la sortie de l'analyseur, et, pour des retards multiples d'une longueur d'onde, la lumière vibre dans le même plan que la lumière primitive, donc est éteinte par l'analyseur.

La mesure des distances relatives des franges permet donc l'évaluation du gradient d'indice en divers points du champ, donc du gradient de concentration, ce qui permet le calcul du coefficient de diffusion.

Dans le cas où le nombre de franges contenues dans le champ est insuffisant pour une détermination correcte, on peut augmenter considérablement la sensibilité et la précision de la méthode par l'artifice suivant : on introduit en B un compensateur de Babinet qui a été réglé en l'absence de la cuve de manière que l'une de ses franges coïncide avec son réticule disposé verticalement. La cuve étant ensuite mise en place, les retards introduits par la cuve et le Babinet se composent, et la frange qui était primitivement rectiligne prend une forme rappelant celle d'une courbe en cloche, et dont l'équation est établie plus loin. Le déplacement de la frange permet ainsi d'évaluer le retard en chaque point du champ, même si ce retard est inférieur à une demi-longueur d'onde, avec toute la précision que permet le pointage de la frange d'un compensateur de Babinet, soit quelques millièmes de longueurs d'onde.

Théorie de la méthode de mesure du coefficient de diffusion. — La méthode permettant des mesures en solution très diluée, nous admettrons l'indépendance du coefficient de diffusion envers la concentration.

Dans cette hypothèse nous rappellerons la loi de distribution du soluté dans une cuve de diffusion, et nous en déduirons la loi de variation de l'indice en fonction de la hauteur dans la cuve.

La loi de variation de l'indice nous permettra ensuite de calculer la différence de marche entre les deux rayons traversant la cuve, d'où la position des franges, en fonction du coefficient de diffusion et du temps.

Nous évaluerons ensuite les corrections de la position des franges nécessitées par la déviation des rayons lumineux dans la cuve par suite du gradient d'indice.

1. Solution de l'équation de diffusion dans les conditions de la mesure. — Considérons une cuve (fig. 2)

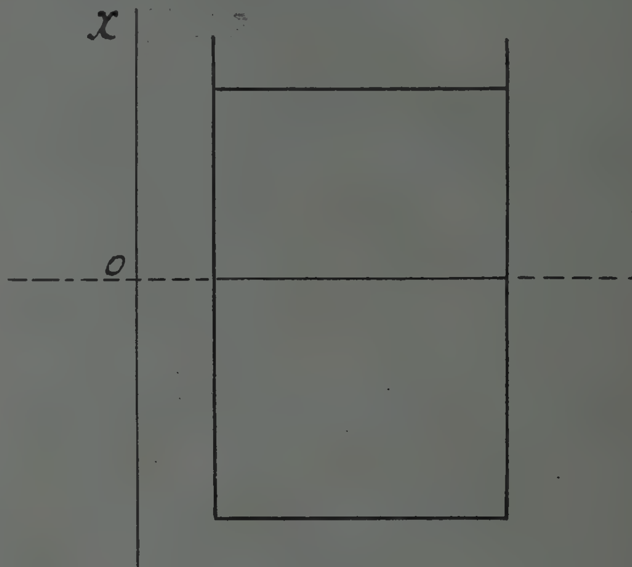


Fig. 2.

dans laquelle, au temps $t = O$, on a superposé une couche de solvant pur à une solution de concentration C_0. Choisissons un axe Ox vertical dont l'origine O est déterminée par son intersection avec le plan déterminé par la surface de séparation des deux liquides au temps O. Le sens positif est pris de bas en haut, et le solvant pur est supposé au-dessus du plan de séparation.

D étant le coefficient de diffusion, le phénomène est régi par l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathrm{D}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Si la cuve s'étendait à l'infini dans les deux sens de l'axe des x, la concentration au point x et au temps t serait donnée, en fonction de la fonction de distribution de la concentration $C_0(x_0)$ au temps O, par la relation

$$(1) \qquad c = \frac{1}{2\sqrt{\pi \mathrm{D}t}}\int_{-\infty}^{+\infty} c_0(x_0)e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4\mathrm{D}t}}\,dx_0.$$

Mais cette solution est encore valable dans le cas d'une cuve finie pour les valeurs du temps telles que

la concentration n'ait pas varié sensiblement aux limites de la cuve.

Introduisons les conditions initiales

$$C_0(x_0) = C_0 \qquad \text{pour} \qquad x_0 < 0$$
$$C_0(x_0) = 0 \qquad \text{pour} \qquad x_0 > 0$$

et posons

$$x - x_0 = x'.$$

L'équation (1) devient alors

$$(2) \qquad c = c_0\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\int_0^x e^{-\frac{x'^2}{4Dt}}dx'\right].$$

Dans ce qui suit, nous poserons $\frac{1}{4Dt} = k$ d'où

$$c = c_0\left[\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_0^x e^{-kx'^2}dx'\right].$$

2. **Expression de l'indice de réfraction.** — Dans le cas des solutions diluées, l'indice de réfraction de la solution est une fonction sensiblement linéaire de la concentration. Si n_0 est l'indice du solvant pur, Δn_0 la différence d'indice entre la solution de concentration C_0 et le solvant pur, l'indice de la solution de concentration C s'écrit :

$$n = n_0 + \frac{\Delta n_0}{c_0}c.$$

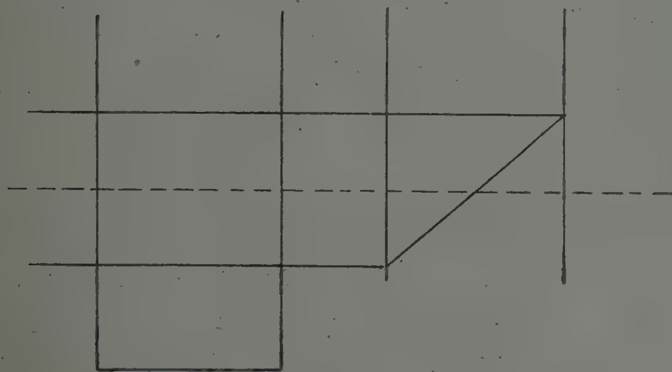


Fig. 3.

L'indice n de la solution au point x et au temps t est donc

$$(4) \qquad n = n_0 + \Delta n_0\left[\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_0^x e^{-kx^2}dx\right].$$

3. **Calcul de la position des franges d'interférence.** — Soit e l'épaisseur de la cuve, a la distance de séparation verticale entre les deux faisceaux interférents.

Le rayon passant à l'ordonnée $x_i + \frac{a}{2}$ parcourt un chemin optique l (fig. 3)

$$l = en$$
$$= e\left[n_0 + \Delta n_0\left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_0^{x_i+\frac{a}{2}} e^{-kx^2}dx\right)\right].$$

Le rayon passant à l'ordonnée $x_i - \frac{a}{2}$ parcourt l' :

$$l' = e\left[n_0 + \Delta n_0\left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_0^{x_i-\frac{a}{2}} e^{-kx^2}dx\right)\right].$$

La différence des chemins optiques des deux rayons vaut donc :

$$l' - l = e\Delta n_0\sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_{x_i-\frac{a}{2}}^{x_i+\frac{a}{2}} e^{-kx^2}dx.$$

Entre nicols croisés, les franges lumineuses sont obtenues lorsque cette différence est égale à un nombre impair de demi-longueurs d'onde, soit $(2i+1)\frac{\lambda}{2}$ ou $\left(i+\frac{1}{2}\right)\lambda$. La frange i est donc observée au point $x_i + \frac{a}{2}$ tel que

$$(5) \qquad \left(i+\frac{1}{2}\right)\lambda = e\Delta n_0\sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_{x_i-\frac{a}{2}}^{x_i+\frac{a}{2}} e^{-kx^2}dx.$$

Posons $(x - x_i)\sqrt{k} = \xi$

$$\frac{a\sqrt{k}}{2} = \alpha \qquad 2x_i\sqrt{k} = \beta_i.$$

L'équation (5) devient

$$\left(i+\frac{1}{2}\right)\lambda = \frac{e\Delta n_0}{\sqrt{\pi}}e^{-kx_i^2}\int_{-\alpha}^{\alpha} e^{-\beta_i\xi}e^{-\xi^2}d\xi$$

ce qui peut s'écrire

$$(6) \quad \left(i+\frac{1}{2}\right)\lambda = \frac{e\Delta n_0}{\sqrt{\pi}}e^{-kx_i^2}2\int_0^{\alpha} \operatorname{ch}\beta_i\xi\, e^{-\xi^2}d\xi.$$

Pour des valeurs raisonnables de k, on peut remplacer les fonctions de l'intégrant par leurs développements en série, et intégrer terme à terme, ce qui donne :

$$\left(i+\frac{1}{2}\right)\lambda = \frac{e\Delta n_0}{\sqrt{\pi}}e^{-kx_i^2}2\alpha\left[1 - \frac{\alpha^2}{3}\left(1 - \frac{3\alpha^2}{10} + \cdots\right)\right.$$
$$\left. + \frac{\alpha^2\beta_i^2}{3!}\left(1 - \frac{3\alpha^2}{5} + \cdots\right) + \frac{\alpha^4\beta_i^4}{5!} + \cdots\right]$$

Si l'on prend les logarithmes des deux membres, remplace le logarithme de l'expression entre crochets par son développement en série, porte les valeurs de α et β_i, et groupe les termes dépendant de x_i dans le second membre, on obtient enfin :

$$(7)\quad ln\left(i+\frac{1}{2}\right)+ln\,\frac{\lambda}{ae\Delta n_0}\sqrt{\frac{\pi}{k}}+\frac{ka^2}{12}\left(1-\frac{ka^2}{30}\right) = -kx_i^2\left(1-\frac{ka^2}{6}\right)-\left(\frac{ka^2}{180}\right)^2(kx_i^2)^2.$$

Si l'on pose

$$ln\,\frac{\lambda}{ae\Delta n_0}\sqrt{\frac{\pi}{k}}+\frac{ka^2}{12}\left(1-\frac{ka^2}{30}\right)=-c$$

$$ln\left(i+\frac{1}{2}\right)=z$$

$$k\left(1-\frac{ka^2}{6}\right)=\mathrm{K}$$

la relation (7) peut s'écrire, en négligeant le terme correctif en x_i^4 :

$$(8)\qquad z=\mathrm{C}-\mathrm{K}x_i^2.$$

Dans l'appareil utilisé, $a = 0{,}114$. Si l'on se limite à des valeurs de $x_i < 0{,}3$ et à des $k < 20$, le terme correctif reste inférieur à 0,012 alors que le terme en x_i^2 est de l'ordre de 1,8. Donc, dans ces conditions, si l'on porte $ln\left(i+\frac{1}{2}\right)$ en fonction de x_i^2, la courbe obtenue est sensiblement une droite de pente

$$(9)\qquad \mathrm{K}=k\left(1-\frac{k_a^2}{6}\right).$$

On détermine ainsi k, d'où l'on tire D par la relation

$$(10)\qquad k=\frac{1}{4\mathrm{D}t}.$$

Le calcul a été fait en fonction des ordonnées des rayons dans la cuve. En fait, la frange correspondant à l'ordonnée x_i est observée, à la sortie du spath, à l'ordonnée $x_i+\frac{a}{2}$ ou $x_i-\frac{a}{2}$ suivant la marche des rayons dans le spath. Mais ce détail est sans importance, car on remarque immédiatement que, x_i n'intervenant que par son carré dans l'équation des franges, le phénomène est symétrique par rapport à l'origine. On obtiendra donc l'origine du système des franges en déterminant son axe de symétrie. Cette nouvelle origine définit donc un nouveau système de référence dans lequel la position des franges est liée au temps et au coefficient de diffusion par les équations (8), (9), (10). Dans le cas où l'on utilise le compensateur de Babinet, appelons u le rapport entre le déplacement de la frange par rapport à sa position primitive et l'interfrange du compensateur, le retard correspondant est $u\lambda$. On obtiendra donc la forme des franges en remplaçant $i+\frac{1}{2}$ par u dans les équations ci-dessus et en posant

$$z = ln u$$

dans l'équation (8).

Corrections nécessitées par la courbure des rayons à l'intérieur de la cuve. — Dans le calcul ci-dessus, nous avons négligé la déviation des rayons due au gradient d'indice à l'intérieur de la cuve. Il y a lieu de calculer les corrections nécessitées par cette complication du phénomène. C'est l'objet des paragraphes suivants.

Propagation d'un rayon lumineux en présence d'un gradient d'indice. — Considérons (fig. 4) un rayon lumineux se propageant dans un milieu dont l'indice est uniquement fonction de l'ordonnée x.

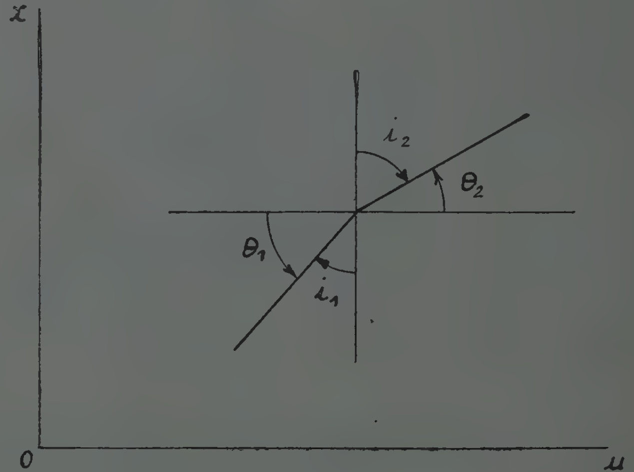


Fig. 4.

Il traverse au point P le plan séparant un milieu d'indice n_1 d'un milieu d'indice n_2. Les angles i_1 et i_2 d'incidence et de réfraction sont tels que :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2.$$

Remplaçons ces sinus par leur expression en fonction des angles que font les rayons lumineux avec l'horizontale, et tels que

$$i_1+\theta_1 = i_2+\theta_2 = \pi/2$$
$$n_1\cos\theta_1 = n_2\cos\theta_2.$$

Donc, pour un rayon donné, la quantité $n\cos\theta$ est une constante. A l'entrée du rayon dans la cuve,

soit n_0 l'indice du milieu et θ_0 l'angle du rayon avec l'horizontale

$$n \cos \theta = n_0 \cos \theta_0$$

Le cas qui nous intéresse est celui où le rayon lumineux pénètre horizontalement dans la cuve, donc

$$\cos \theta = \frac{n_0}{n}.$$

Si $x = f(u)$ représente la trajectoire du rayon lumineux

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{dx}{du}$$

d'où

$$\frac{dx}{du} = \pm \sqrt{\frac{n^2}{n_0^2} - 1}$$

ou, en posant

$$\frac{n}{n_0} = y$$

$$\frac{dx}{du} = \pm \sqrt{y^2 - 1}.$$

La variation de x restant faible le long de la trajectoire, nous pouvons représenter n par son développement en série limité au terme du 1er ordre

$$n = n_0 + n'x.$$

D'où

$$y = \frac{n}{n_0} = 1 + \frac{n'}{n_0} x$$
$$= 1 + \alpha x$$

en posant $\alpha = \frac{n'}{n_0}$.

Nous pouvons donc écrire l'équation différentielle :

$$\frac{dy}{\sqrt{y^2 - 1}} = \pm \alpha du.$$

Cette équation s'intègre immédiatement, en tenant compte de $y = \frac{n}{n_0} = 1$ pour $u = 0$, en donnant

$$x = \frac{\operatorname{ch} \alpha u - 1}{\alpha}.$$

Cette relation n'est valable que pour de faibles valeurs de x. On peut donc la développer en série limitée au premier terme, ce qui donne

$$x = \frac{\alpha}{2} u^2$$
$$= \frac{n'}{2n_0} u^2$$

et

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{dx}{du}$$
$$= \frac{n'}{n_0} u.$$

Le rayon lumineux abordant horizontalement la cuve au point $y = 0$ la quitte donc au point

$$y = \frac{n'}{2n_0} e^2$$

en faisant avec l'horizontale un angle tel que

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{n'}{n_0} e. \tag{11}$$

On établit facilement que la direction du rayon réfracté s'obtient en menant par le point $\frac{e}{2}$ une droite faisant l'angle θ ainsi défini avec l'horizontale (fig. 5).

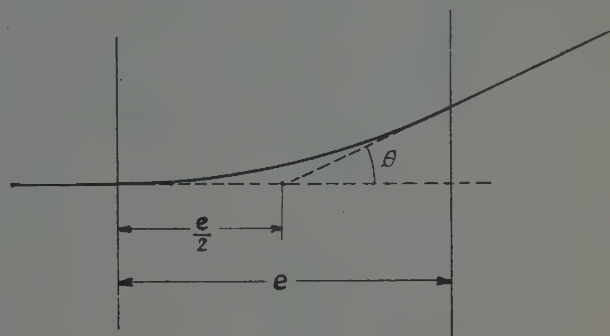


Fig. 5.

2. **Conséquence de la déviation des rayons lumineux pour le phénomène d'interférences.** — Soit d (fig. 6) la distance optique de la face postérieure du spath à la face postérieure du liquide contenu dans la cuve.

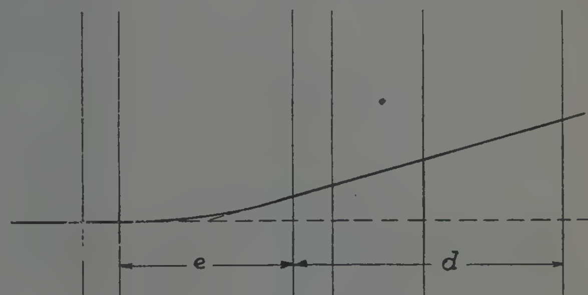


Fig. 6.

L'angle θ du rayon réfracté avec le rayon incident est donné par l'équation (11).

Le déplacement Δx du point où le rayon réfracté traverse la paroi postérieure du spath est donc

$$\Delta x = \frac{n'}{n} e\left(\frac{e}{2} + d\right)$$

où

$$n' = -\Delta n_0 \sqrt{\frac{k}{\pi}} e^{-kx^2}$$

et

$$n \simeq n_0.$$

Donc

$$\Delta x = -e\left(\frac{e}{2}+d\right)\frac{\Delta n_0}{n_0}\sqrt{\frac{k}{\pi}}e^{-kx^2}.$$

Posons

$$\delta = e\left(\frac{e}{2}+d\right)\frac{\Delta n_0}{n_0}\frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

il vient

(13) $$\Delta x = \delta\sqrt{k}e^{-kx^2}.$$

Dans le calcul de la position des franges, nous avons fait correspondre à l'ordonnée x_i du système de référence de la cuve l'ordonnée y_i du système de référence des franges. Mais la déviation des rayons lumineux par la cuve a deux conséquences qui apparaissent immédiataement à l'examen de la figure 7,

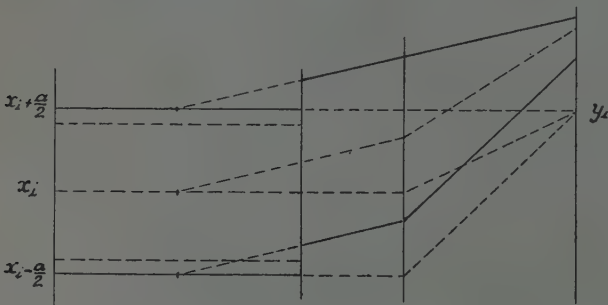


Fig. 7.

où l'on a tracé en pointillé les trajets des rayons lumineux en l'absence de déviation et en trait plein les trajets en tenant compte de la déviation. Tout d'abord, le point y_i correspondant au rayon moyen x_i est déplacé, d'après le résultat ci-dessus, de

$$\Delta y_i = \delta\sqrt{k}e^{-kx_i^2}.$$

Il résulte de cette correction que le centre de symétrie du phénomène est déplacé de $-\delta\sqrt{k}$. Par rapport à ce nouveau centre de symétrie, les abscisses des franges sont donc augmentées de

$$+\delta\sqrt{k}(1-e^{-kx_i^2}).$$

Si y_i représente l'abscisse de la frange i dans le système de référence admettant le centre de symétrie pour origine, la correction à apporter sur y_i^2 pour éliminer l'effet considéré est donc

$$\Delta y_i^2 = -2\delta\sqrt{k}y_i(1-e^{-kx_i^2}).$$

Mais, d'autre part, les rayons passant en $x_i + \frac{a}{2}$ et $x_i - \frac{a}{2}$ sont déviés différemment et ne convergent plus au point $y_i + \Delta y_i$ correspondant à l'ordonnée x_i de la cuve.

Les rayons passant en $x_i + \frac{a}{2}$ et $x_i - \frac{a}{2}$ subissent respectivement les déplacements

$$-\delta\sqrt{k}e^{-k(x_i+a/2)^2}$$

et

$$-\delta\sqrt{k}e^{-k(x_i-a/2)^2}.$$

Ils atteignent donc la face postérieure du spath en des points distants de

$$\delta\sqrt{k}e^{-kx_i^2}e^{-ka^2/4}(e^{kax_i}-e^{-kax_i})$$

soit

$$2\delta\sqrt{k}e^{-ka^2/4}e^{-kx_i^2}\,\text{sh}\,kax_i.$$

Donc, les rayons interférant à la sortie du spath ne sont pas les rayons distants de a dans la cuve, mais les rayons distants de $a(1-\varepsilon)$ avec

$$\varepsilon = \frac{2\delta}{a}\sqrt{k}e^{-\frac{ka^2}{4}}e^{-kx_i^2}\,\text{sh}\,kax_i.$$

Il y a donc lieu de remplacer a par $a(1-\varepsilon)$ dans l'équation (7) qui relie l'ordre d'interférence à la distance x au plan initial de séparation, et qui devient ainsi :

$$ln\left(i+\frac{1}{2}\right)+ln\frac{\lambda}{ae\Delta n_0}\sqrt{\frac{k}{\pi}}+\frac{ka^2}{12}\left(1-\frac{ka^2}{30}\right)= -k\left(1-\frac{ka^2}{6}\right)x_i^2-\varepsilon\left(1-\frac{ka^2}{6}+\frac{ka^2}{3}kx_i^2\cdots\right).$$

Le second membre peut s'écrire

$$-k\left(1-\frac{ka^2}{6}\right)\left[x_i^2+\frac{\varepsilon}{k}\left(1+\frac{ka^2}{3\left(1-\frac{ka^2}{6}\right)}kx_i^2\right)\right] = k\left(1-\frac{ka^2}{6}\right)X_i^2$$

Donc, pour satisfaire à l'équation (8), le carré y_i^2 de la quantité mesurée doit être diminuée de

$$2\delta\sqrt{k}e^{-\frac{ka^2}{4}}e^{-kx_i^2}\frac{\text{sh}\,kax_i}{ka}\left(1+\frac{ka^2}{3\left(1-\frac{ka^2}{6}\right)}kx_i^2\right)$$

Donc, en définitive, on corrigera l'influence de la réfraction des rayons dans la cuve en diminuant la quantité y_i^2 portée en abscisses de

$$2\delta\sqrt{k}y_i\left\{1-e^{-ky_i^2}\left[1-e^{-\frac{ka^2}{4}}\frac{\text{sh}\,kay_i}{kay_i}\left(1+\frac{ka^2}{3\left(1-\frac{ka^2}{6}\right)}ky_i^2\right)\right]\right\}$$

Les corrections sont donc égales en valeur absolue, mais de signe contraire pour deux franges symétriques. On obtient donc simplement la position du point correspondant à la frange i sur le graphique donnant $ln\left(i + \frac{1}{2}\right)$ en fonction de y_i^2 en prenant pour y_i^2 la moyenne des valeurs obtenues pour les deux franges symétriques.

Effet éventuel d'un déréglage du parallélisme des spaths. — Un tel déréglage introduit une différence de marche $\mu\lambda$ entre les deux rayons interférents. Les franges sont alors obtenues pour des différences de marche $(i + \frac{1}{2} - \mu)\lambda$ au lieu de $\left(i + \frac{1}{2}\right)\lambda$.

Il s'introduit ainsi une erreur surtout sensible pour les franges de faible numéro, c'est-à-dire pour les franges les plus éloignées du centre de symétrie, et la courbe obtenue diffère alors d'une droite.

Il y a donc lieu de s'assurer de la perfection du réglage. Pour cela, on utilise un compensateur de Babinet préalablement réglé entre nicols croisés de manière à obtenir la coïncidence d'une frange avec son réticule. On vérifie que le système optique n'altère pas cette coïncidence.

Technique des mesures. — *Réglage de l'appareil.* — Le polariseur est réglé de manière à donner une lumière vibrant dans un plan vertical, L'analyseur est réglé à l'extinction.

On introduit alors le premier spath et fait varier son azimut jusqu'au moment où l'extinction est rétablie. On a marqué sur sa monture des repères déterminant le plan qui contient son axe optique et l'on vérifie que ce plan est vertical.

On introduit la lame demi-onde et la tourne jusqu'au rétablissement de l'extinction.

On introduit le second spath, règle son azimuth de manière à rétablir l'extinction.

Tous ces réglages sont obtenus avec plus de précision si l'on utilise un analyseur à pénombre.

On fait alors tourner de 45° dans le même sens le polariseur, la lame demi-onde et l'analyseur : on doit retrouver l'extinction. Sinon, on corrige le parallélisme des spaths. On peut vérifier le réglage au moyen d'un compensateur de Babinet dont on a amené la frange à coïncider avec le réticule entre nicols croisés. Le réglage terminé, on introduit le compensateur entre les spaths et on vérifie que la frange coïncide encore avec le réticule. Si la frange s'est déplacée, on la ramène sur le réticule en corrigeant le parallélisme des spaths.

Mesures. — L'appareil réglé, on introduit la cuve et amène la surface de séparation des deux couches liquides au milieu du champ de l'appareil. On prend une ou plusieurs photos après des temps de diffusion déterminés. Les clichés sont alors microphotométrés, et les mesures effectuées sur le microphotogramme.

Le grandissement total obtenu (produit du grandissement donné par la chambre par le facteur d'amplification du microphotomètre) peut être déterminé simplement en photographiant une échelle graduée introduite à la place de la face de sortie du second spath, l'analyseur restant en place, et sans toucher au tirage de la chambre, et en microphotométrant le cliché obtenu.

Interprétation des mesures. — On détermine l'axe de symétrie des franges centrales, et on mesure ensuite les distances des diverses franges à cet axe.

A défaut de microphotomètre, les mêmes opérations peuvent être effectuées sur le cliché au moyen d'un comparateur.

On donne à la frange la plus éloignée le numéro 0, et on continue la numération en se rapprochant du centre. Soit i le numéro d'une frange. On calcule la moyenne y_i^2 des carrés des distances au centre de chaque paire de franges symétriques, et l'on porte

en ordonnée $ln\left(i + \frac{1}{2}\right)$

en abscisse la quantité y_i^2 ainsi calculée.

On fait passer une droite par les points ainsi obtenus, et, de la pente K de cette droite, on tire le coefficient k par la relation :

$$K = k\left(1 - \frac{ka^2}{6}\right)$$

ou, sensiblement

$$k = \frac{K}{1 - \frac{ka^2}{6}}.$$

On obtient le coefficient de diffusion par la relation

$$D = \frac{1}{4kt}.$$

Exemple de mesure. — Dans l'appareil utilisé, l'épaisseur de la cuve était de 1,8 cm. Les lames de spath avaient une épaisseur de 1,05 cm, et la cuve était au contact de la deuxième lame de spath.

Dans le tableau suivant :

la ligne i donne le numéro d'ordre de la frange ;

la ligne Y_i, la distance de la frange i au centre du système de franges sur le cliché ;

la ligne y_i, la distance réelle de la frange i au centre du phénomène ;

la ligne y_i^2, le carré cette de distance ;

la ligne $y_{i\,\text{moy.}}^2$, la moyenne de ce carré pour les deux franges symétriques.

Enfin, t est le temps de diffusion, K la pente de la droite, et $k = \frac{1}{4Dt}$.

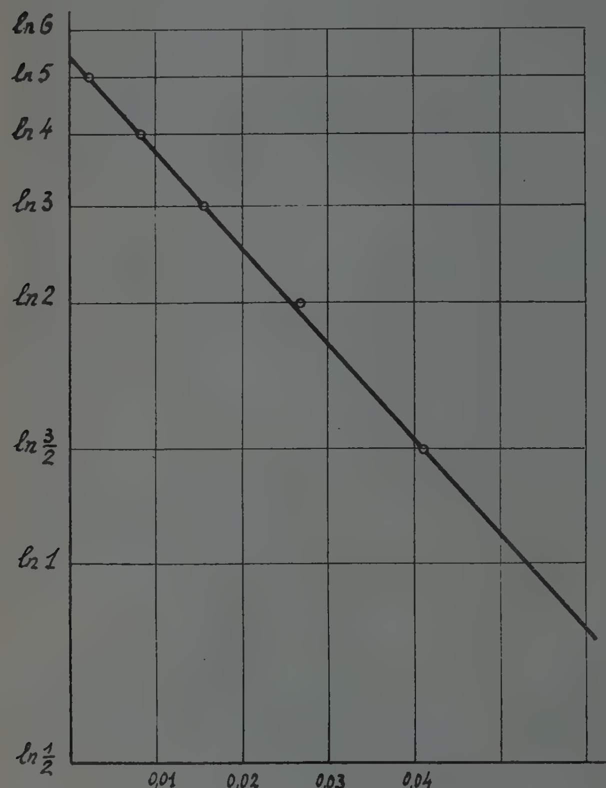


Fig. 8.

i	0	1	2	3	4	5
Y_i	7,08	5,70	4,55	3,55	2,70	1,55
y_i	0,249	0,200	0,1595	0,1248	0,095	0,0544
y_i^2	0,0615	0,040	0,0254	0,01555	0,00902	0,00296
y_i^2 moy.		0,04155	0,0270	0,0162	0,009	0,00296

i	5	4	3	2	1	0
Y_i	1,55	2,70	3,70	4,82	6,20	?
y_i	0,0544	0,095	0,130	0,169	0,2075	
y_i^2	0,00296	0,00902	0,0169	0,0286	0,0431	

$t = 1.800$ sec K $= 34{,}0$ $k = 36{,}5$ D $= 3{,}8110^{-6}$.

La courbe obtenue est reproduite (fig. 8).

Cet exemple montre la rapidité de la méthode, qui permet la mesure du coefficient de diffusion, en solution à 0,5 %, après seulement une demi-heure de diffusion. Il serait d'ailleurs possible d'opérer en solution plus diluée, tout en conservant un nombre de franges suffisant pour une détermination correcte de K, et en solution beaucoup plus diluée en utilisant le compensateur de Babinet.

Dans son état actuel, la méthode présentée paraît se recomamnder par sa rapidité. Cette rapidité pourrait être considérablement accrue par un montage compact de l'appareillage optique, qui pourrait ainsi être déplacé, successivement devant une série de cuves de diffusion, et permettrait ainsi la détermination simultanée d'un grand nombre de coefficients de diffusion.

Elle se caractérise également par la possibilité d'effectuer les mesures sur des solutions très diluées, surtout grâce à l'emploi du compensateur de Babinet. On obtient ainsi immédiatement une valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie, par une seule mesure, et sans qu'une extrapolation soit nécessaire.

Son emploi paraît donc tout indiqué dans les laboratoires utilisant le coefficient de diffusion de translation à la détermination des dimensions des macromolécules.

Considérations thermodynamiques sur les phénomènes de diffusion en solution. — L'équivalence fondamentale entre la mécanique statistique et la thermodynamique justifie l'emploi de cette dernière dans le traitement des phénomènes quasistationnaires.

Si une molécule-gramme du constituant i de la solution considérée subit une variation $d\overline{F}_i$ de son énergie libre molaire partielle lors d'un déplacement dx dans le sens de l'axe Ox, on peut représenter la résultante des forces physicochimiques qui s'exercent sur la molécule-gramme de ce constituant par une force $\vec{f_i} = -\frac{d\overline{F}_i}{dx_i}$.

A température constante, l'énergie libre molaire partielle du constituant i est une fonction $\overline{F}_i(x, p, n_i, U)$ de l'abscisse x, de la pression p, du nombre n_i de molécules-grammes de i dans le mélange et du potentiel électrique U au point x. La force $\vec{f_i}$ peut donc s'écrire

$$(1)\quad \vec{f_i} = -\frac{d\overline{F}_i}{dx}$$

$$(2)\quad \vec{f_i} = -\left[\frac{\partial\overline{F}_i}{\partial x} + \frac{\partial\overline{F}_i}{\partial p}\frac{dp}{dx} + \frac{\partial\overline{F}_i}{\partial n_i}\frac{dn_i}{dx} + \frac{\partial\overline{F}_i}{\partial U}\frac{\partial U}{\partial x}\right].$$

Dans cette relation, $\frac{\partial\overline{F}_i}{\partial x}$ représente la contribution

des forces extérieures (gravitation, force centrifuge). Soit g l'accélération due à ces forces

$$(3) \qquad \frac{\partial \overline{F}_i}{\partial x} = g M_i$$

où M_i est le poids moléculaire du constituant i.

L'énergie libre molaire partielle $\overline{F}_i$ est liée à l'activité par la relation

$$(4) \qquad \overline{F}_i = \overline{F}_i^0 + RT ln a_i.$$

D'où

$$(5) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \overline{F}_i}{\partial n_i} = \dfrac{\partial \overline{F}_i}{\partial a_i} \dfrac{da_i}{dn_i} \\ \dfrac{\partial \overline{F}_i}{\partial n_i} = \dfrac{RT}{a_i} \dfrac{da_i}{dn_i} \\ \dfrac{\partial \overline{F}_i}{\partial n_i} = \dfrac{RT}{n_i} \dfrac{dln a_i}{dln n_i}. \end{cases}$$

Si l'on pose

$$(6) \qquad \alpha_i = \frac{dln a_i}{dln n_i}$$

il vient

$$(7) \qquad \frac{\partial \overline{F}_i}{\partial n_i} = \alpha_i \frac{RT}{n_i}.$$

D'autre part, on sait que l'on a la relation

$$(8) \qquad \frac{\partial \overline{F}_i}{\partial p} = \overline{V}_i$$

où $\overline{V}_i$ est le volume moléculaire partiel du constituant i.

Enfin, dans le cas où la molécule porte ν charges élémentaires

$$(9) \qquad \frac{\partial \overline{F}_i}{\partial U} = \nu \mathcal{F}$$

où $\mathcal{F}$ représente le faraday.

La force agissant sur la molécule-gramme du soluté s'écrit donc finalement :

$$(10) \quad \vec{f}_i = -\left[g M_i + \overline{V}_i \frac{dp}{dx} + \alpha_i \frac{RT}{n_i} \frac{dn_i}{dx} + \nu \mathcal{F} \frac{dU}{dx} \right]$$

ou encore, en remarquant que $\overline{V}_i = \dfrac{M_i}{d_i}$ et $\dfrac{dp}{dx} = g d_0$, d_i et d_0 étant respectivement le poids spécifique du soluté et de la solution

$$(11) \quad f_i = -\left[g M_i \left(1 - \frac{d_0}{d_i}\right) + \alpha_i \frac{RT}{n_i} \frac{dn_i}{dx} + \nu \mathcal{F} \frac{dU}{dx} \right].$$

Cette relation donne la condition d'équilibre en posant $\vec{f}_i = 0$, d'où en intégrant :

$$(12) \quad RT ln \frac{a_i}{a_i^0} = -M_i \int_{x_0}^{x} g \left(1 - \frac{d_0}{d_i}\right) dx + \nu \mathcal{F}(U - U_0).$$

A la différence de la formule classique, cette relation met en évidence :

a) la nécessité d'utiliser les activités, et l'on sait que le coefficient d'activité des solutés macromoléculaires peut s'éloigner considérablement de l'unité ;

b) l'importance que peuvent prendre, pour des molécules portant de fortes charges, les différences de potentiel dues à l'inégale répartition des divers ions lors de la sédimentation.

Mais nous envisagerons surtout ici son application aux phénomènes de diffusion, pour lesquels nous négligerons l'influence de l'accélération g et de la charge de la particule. Dans ces conditions (11) se simplifie en

$$(13) \qquad \vec{f}_i = -\alpha_i \frac{RT}{n_i} \frac{dn_i}{dx}.$$

Introduisons maintenant la variable temps t.

L'équation de continuité s'écrit

$$(14) \qquad \frac{\partial n_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(n_i \vec{v}_i)$$

où $\vec{v}_i$ est la vitesse des molécules de i, donnée par la relation

$$(15) \qquad \begin{cases} \vec{v}_i = \dfrac{f_i}{\rho_i} \\ \vec{v}_i = -\dfrac{\alpha_i}{\rho_i} \dfrac{RT}{n_i} \dfrac{\partial n_i}{\partial x} \end{cases}$$

en désignant par ρ_i un coefficient de frottement.

Posons

$$(16) \qquad RT \frac{\alpha_i}{\rho_i} = D_i$$

(ce qui revient à écrire $\dfrac{dq_i}{dt} = n_i \vec{v}_i = -D_i \dfrac{\partial n_i}{\partial x}$ définition classique du coefficient de diffusion) et portons (15) et (16) dans (14). Il vient

$$(17) \qquad \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_i \frac{\partial n_i}{\partial x}\right).$$

Les deux facteurs α_i et ρ_i qui figurent dans D_i dépendent uniquement des interactions du soluté et du solvant au point x, et nullement du gradient $\dfrac{\partial n_i}{\partial x}$. Rien ne permet donc d'affirmer que D_i peut dépendre, de quelque manière que ce soit, du gradient de concentration. En revanche D_i dépend évidemment de la concentration.

Pour les faibles concentrations, on peut poser en première approximation

$$D_i = D_i^0(1 - \gamma n_i). \quad (18)$$

Portant dans (17), on tire ainsi :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_i^0 \frac{\partial^2}{\partial x^2}(n_i - \gamma n_i^2)$$
$$= D_i^0 \left\{ \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} - 2\gamma \left[n_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial n_i}{\partial x}\right)^2 \right] \right\}$$

ou

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_i^0 \left[\frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2}(1 - 2\gamma n_i) - 2\gamma \left(\frac{\partial n_i}{\partial x}\right)^2 \right]. \quad (19)$$

Cette équation est identique à celle utilisée par CALVET (*Journal de Chimie Physique*), **43** (1946) (47).

La manière dont elle a été établie ici montre que les phénomènes observés par cet auteur peuvent s'expliquer uniquement par la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir une influence du gradient de concentration difficile à concevoir. Cette relation montre également que, dans le cas où les variations de D_i avec la concentration sont importantes, sa valeur limite D_i peut être difficilement obtenue par des mseures en solution concentrée, l'équation (17) n'étant intégrable que sous des conditions très particulières, et qu'il est alors indispensable d'avoir recours à des mesures en solutions suffisamment diluées pour que les variations de D_i deviennent négligeables.

Il résulte de ces considérations que l'utilisation du coefficient de diffusion de translation pour la détermination du coefficient de friction f_i ne peut donner de résultats corrects aux concentrations finies que si l'on tient compte de la variation d'activité du soluté.

DISCUSSION

Intervention du Professeur J. J. Hermans. — Quelle est l'influence de la distribution initiale dans les mesures du coefficient de diffusion, surtout quand la durée de ces mesures n'est que 30 minutes ?

Réponse de M. Gibert. — L'influence de la distribution initiale est importante avec les cellules de diffusion classique et le remplissage par pipette. Elle peut être considérablement réduite grâce au dispositif utilisé par Polson, constitué par une cellule et un tube réservoir réunis à leur base par l'intermédiaire d'un capillaire.

Pour évaluer l'influence de la distribution initiale, nous avons déterminé k en fonction du temps pour chaque méthode de remplissage. Portant $\frac{1}{k} = 4\,Dt$ en fonction de t, on obtient ainsi une droite dont l'abscisse à l'origine mesure l'erreur commise sur l'appréciation de l'instant initial par suite des perturbations introduites par le mode de remplissage. Cette erreur atteint plusieurs minutes avec le remplissage classique, mais tombe à des valeurs de l'ordre de 10 à 20 secondes avec la cellule de Polson, d'où une erreur relative de l'ordre de 1 % dans la détermination de D avec des temps de diffusion de 30 minutes.

Pour des mesures de précision, la méthode graphique ci-dessus permet, avec deux ou trois mesures effectuées à des temps différents, d'évaluer la correction à apporter aux temps de diffusion mesurés pour tenir compte des perturbations initiales. L'obtention d'une droite montre que ces perturbations peuvent être correctement représentées — tout au moins quand elles ne sont pas trop importantes — par un allongement du temps de diffusion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ch. SADRON. — *Cahiers de Physique*, 2, **12** (1942), p. 26.
(2) Fr. PERRIN. — *J. de Physique* (1934), p. 497 et (1939), p. 1.
(3) O. LAMM. — *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis*, **10**, nº 6 (1937), p. 115.
(4) Ed. CALVET et R. CHEVALERIAS. — *J. de Chimie Physique*, **43** (1946), p. 37.

ÉTUDE INTERFÉROMÉTRIQUE DE LA DIFFUSION ET DE LA SÉDIMENTATION DANS LES LIQUIDES. APPLICATION AUX HAUTS POLYMÈRES

Par Édouard CALVET

Les phénomènes de diffusion verticale et de sédimentation peuvent être représentés par des équations différentielles dans lesquelles figurent les dérivées partielles de la concentration c par rapport au niveau x et au temps t.

Ainsi, un ensemble de particules identiques en cours de diffusion cylindrique verticale évolue suivant la loi

$$\frac{dc}{dt} = K \frac{d^2c}{dx^2} \pm s\gamma \frac{dc}{dx}$$

K étant le coefficient de diffusion et s la constante de sédimentation.

Or, le coefficient de diffusion K est une fonction de c et aussi du gradient de c, comme nous avons pu le montrer expérimentalement. Il en résulte que les méthodes de mesure qui utilisent des cas particuliers d'intégration de telles équations en supposant K constant, sont incorrectes *a priori*.

Pour évaluer les coefficients de l'équation aux dérivées partielles représentant le phénomène, on est donc conduit à la *mesure directe* des dérivées dc/dt, dc/dx, d^2c/dx^2 *à partir de la surface* $f(c, x, t) = 0$ *tracée expérimentalement.*

Nous avons résolu cette question en mettant au point une méthode interférentielle simple qui nous donne automatiquement et avec une bonne précision l'enregistrement direct de la surface $f(c, x, t) = 0$ en courbes de niveau c = Constante.

Principe de la méthode utilisée. — Une double cuve à faces parallèles est remplie d'un côté par un liquide dans lequel un processus *quelconque* de diffusion verticale (auquel peut se superposer la sédimentation) se produit ; de l'autre côté par le même liquide à l'état homogène.

Deux faisceaux de lumière monochromatique provenant d'une double fente d'Young verticale *et dont les rayons se propagent uniquement dans des plans horizontaux* traversent ces cuves. Ils interfèrent ensuite et *donnent un tableau de franges dans le plan conjugué du plan moyen de la double cuve* grâce à un système optique approprié, de manière à éliminer les effets de la déviation verticale des rayons après leur passage à travers la cuve. Ces franges, primitivement verticales lorsque le liquide de la cuve laboratoire était homogène, se courbent et se déplacent au cours de la diffusion. Le déplacement d d'un point pris sur une frange est proportionnel à la variation d'indice qui est elle-même proportionnelle à la variation c de concentration. On a $d = Ac$ (A = Constante). Les franges dessinent donc à chaque instant t les courbes $c = f(x)$.

Le tableau de franges est coupé par une fente très fine, *verticale*, rigoureusement parallèle à la direction primitive des franges avant la diffusion, derrière

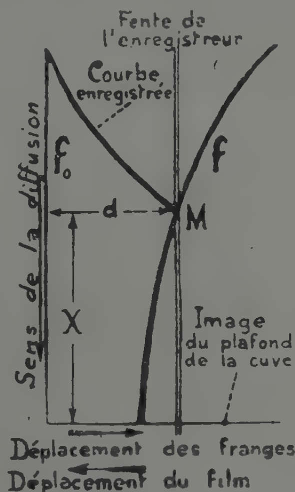


Fig. 1.

laquelle se déplace un film photographique animé d'un mouvement uniforme. L'enregistrement obtenu est alors une représentation remarquablement fidèle et complète du phénomène. Considérons en effet une frange f_0 verticale avant que le processus de diffusion se produise. Lorsque celui-ci a lieu, cette frange se courbe et se déplace et prend la position f à l'instant t. Elle coupe la fente de l'enregistreur en un point M qui est à la distance constante d de f_0. Il en résulte

que la courbe enregistrée par le point M au cours de la déformation de la frange f est *une courbe d'égale concentration.*

D'autre part, deux franges voisines du tableau d'interférences sont écartées horizontalement de l'intervalle constant i (équidistance) quelle que soit la déformation causée par le processus de diffusion. Les

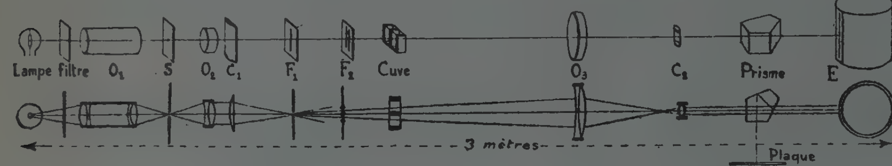


Fig. 2.

courbes enregistrées sont donc telles qu'en passant de l'une à la suivante la concentration varie d'une quantité constante $c = i/A$.

Finalement, le cliché enregistré représente un réseau de courbes d'égale concentration qui est la projection des courbes de niveau c = Constante de la surface $f(c, x, t) = 0$ sur le plan des x et des t.

Description de l'appareil interférentiel. — Un faisceau cylindrique horizontal de lumière monochromatique tombe sur une lentille cylindrique à axe vertixal C_1. La focale verticale se projette sur une fente F_1 qui éclaire la double fente d'Young F_2. Chacun des faisceaux qui en provient passe par l'une des deux parties de la double cuve. Celle-ci

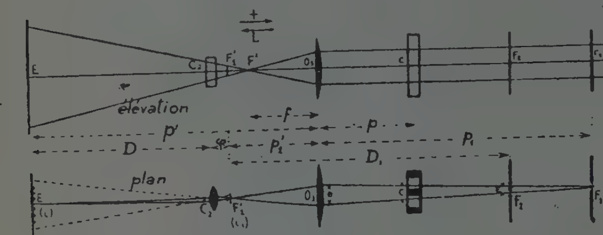


Fig. 3.

n'est donc *traversée que par des rayons qui se propagent suivant des plans horizontaux* (*). Un objectif O_3 donne ensuite l'image de la fente F_1 dans le plan focal-objet d'une lentille cylindrique C_2 de grande puissance qui donne par conséquent des franges à l'infini. Le faisceau est coupé par la fente verticale de l'enregistreur photographique. Un prisme-équerre monté sur charnière, escamotable, permet de le rejeter latéralement pour l'examen et la photographie du tableau de franges. *La cuve et l'enregistreur sont dans des plans conjugués par rapport à O_3* (la lentille cylindrique C_2 n'intervient pas dans la mise au point d'un segment de droite vertical pris dans le plan de la cuve).

La figure 3 représente la marche des rayons lumineux.

En projection horizontale (plan) les deux faisceaux divergent à partir de F_1, puis convergent en F'_1 ; enfin C_2 le sfait de nouveau converger en E.

En projection frontale (élévation) les rayons sont tous horizontaux jusqu'en O_3. Ils passent ensuite par 2 points de l'horizontale perpendiculaire à l'axe en F'. Puis ils traversent C_2 qui ne modifie pas leur projection frontale puisque, coupée par un plan vertical quelconque, elle joue le rôle d'une lame à faces parallèles.

La cuve a son image en E avec un grandissement G.

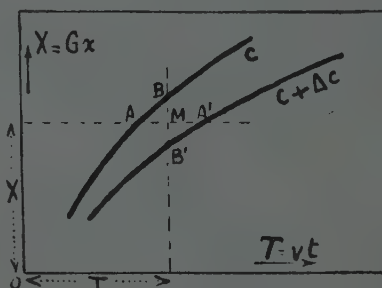


Fig. 4.

Mesures et calculs-étude d'un cliché. — Soit M un point quelconque du cliché pris au milieu de l'intervalle de 2 courbes enregistrées. Il correspond à un niveau x de la cuve et à un instant t de la diffusion représentés sur le cliché par l'ordonnée $X = Gx$ et $T = vt$; G étant le grandissement de l'appareil et v la vitesse de déplacement du cliché.

1° *Mesure de dc/dt.* — Considérons les intersections A et A' de l'horizontale de M avec les 2 courbes qui l'encadrent ; Entre les points A et A' la concentration a varié de c pendant le temps t qu'il a fallu à la pellicule photographique pour parcourir $AA' = I$; $t = I/v$; d'où

$$(\text{valeur moyenne de } dc/dt)\,{}^{A'}_{A} = v\frac{\Delta c}{I}.$$

Or avec une erreur qui est un infiniment petit d'ordre supérieur cette valeur moyenne est la valeur

(*) Pour obtenir un faisceau de rayons *horizontaux* issus de la fente F_1 nous avons utilisé aussi un miroir sphérique (de sommet S et de centre O dont l'axe SO forme un angle de 60° avec le rayon moyen SP du faisceau issu d'une source ponctuelle P. On a SP = SO = R. Dans ces conditions la focale sagittale se forme à l'infini et la focale transverse, d'une hauteur égale au diamètre du miroir, est projetée sur la fente verticale FI. Ce système est, à champ égal, moins coûteux que le précédent.

de dc/dt pour le milieu de l'intervalle (ce qui est rigoureux pour un arc de parabole). Si on construit la courbe donnant les valeurs de dc/dt en fonction des points milieux des intervalles on pourra mesurer la vraie valeur de dc/dt en un point quelconque du cliché. On a :

$$\frac{dc}{dt} = v\,\frac{\Delta c}{\mathrm{I}}.$$

2° *Mesure de dc/dx.* — Considérons les intersections B et B' de la verticale de M avec les 2 courbes qui l'encadrent ; entre B et B' la concentration varie de Δc sur une hauteur Δx reproduite sur la pellicule par $BB' = \mathrm{I}' = G.\Delta x$. D'où $\Delta x = \mathrm{I}'/G$

$$(\text{valeur moyenne de } dc/dx)_{\mathrm{B}}^{\mathrm{B}'} = G\,\frac{\Delta c}{\mathrm{I}'}.$$

Le même raisonnement que précédemment conduit à tracer la courbe I/I' en fonction des points milieux des intervalles.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{G\cdot\Delta c}{\mathrm{I}'}.$$

3° *Mesure de* $\frac{d^2c}{dx^2} = G\cdot c\,\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\mathrm{I}'}\right)$. — On construit la courbe donnant $1/\mathrm{I}'$ en fonction de x ; on mène la tangente au point d'abscisse X ; son équation est :

$$\frac{1}{\mathrm{I}'} = a\mathrm{X} + b = aGx + b\,;$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\mathrm{I}'}\right) = aG \qquad \frac{d^2c}{dx^2} = aG^2c.$$

Dans le cas où la sédimentation est négligeable le coefficent de Fick est donné par :

$$\mathrm{K} = \frac{v}{G^2}\cdot\frac{1}{\mathrm{I}a}.$$

Les intervalles I et I' sont mesurés au comparateur ou au microphotomètre enregistreur. La précision finale obtenue est de l'ordre de 1 %.

Le problème de la déviation verticale. — Le faisceau entre horizontalement dans la cuve et il sort dévié du côté des forts indices. Cette déviation est sans importance puisque la fente de l'enregistreur est placée au conjugué optique du plan moyen de la cuve. L'effet de courbure des rayons lumineux est de déplacer verticalement l'*ensemble* des franges d'une valeur qui est au maximum de 1/100 de frange dans le cas d'une cuve de 1 centimètre d'épaisseur : ce qui n'a aucune importance pour nos mesures, puisque seuls les intervalles I' nous intéressent. Enfin, le calcul de la différence des chemins optiques pour deux rayons courbés correspondant au tracé de deux franges consécutives montre que la mesure des intervalles I' n'est pas affectée par la courbure des rayons de plus de un millionième de frange par centimètre d'épaisseur de cuve traversée et elle est absolument négligeable ([3]).

RÉSULTATS

Étude qualitative de la diffusion. — Les clichés obtenus permettent de schématiser l'allure générale du diagramme théorique représentant les courbes d'égales concentrations en projection sur le plan des x et des t pour la diffusion de deux couches superposées de concentration différente. Soit D le niveau initial de leur surface de séparation (fig. 5).

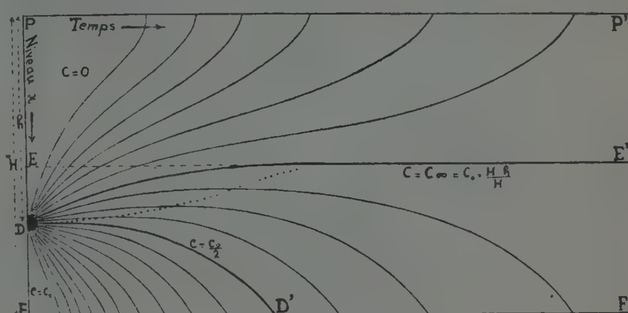


Fig. 5.

Les courbes partent toutes du point D. Elles se divisent en deux groupes dont l'un aboutit sur la trace du plafond PP' et l'autre sur celle du fond FF'.

La courbe DE' qui sépare les deux groupes reste horizontale à partir d'un certain instant ; le niveau correspondant paraît être au milieu de la cuve ; la concentration correspondante est égale à la concentration finale C_∞.

Il existe un groupe de courbes qui *passent par un maximum*. Elles sont comprises entre DD' (dont la tangente en D est horizontale) et DE' (qui a une asymptote horizontale). L'existence de ce maximum a été signalée par Procopiu ([5]).

Étude des variations du coefficient de diffusion. — Chaque cliché permet d'obtenir un grand nombre de valeurs du coefficient de diffusion K et par conséquent de tracer les courbes joignant les points d'égale valeur de K. On peut alors comparer ces courbes à celles qui donnent les égales valeurs de dc/dt, de dc/dx et de d^2c/dx^2.

Nous avons fait cette comparaison avec le saccharose, l'hydroquinone, le phénol, l'éther, le chlorure de sodium diffusant dans l'eau pure et nous avons pu tirer la conclusion suivante :

K varie avec la concentration *et avec le gradient de concentration.* La variation de K avec c est bien connue mais il n'en est pas de même de la variation avec le gradient de concentration. Cette dernière n'est pas linéaire et il n'est pas possible d'extrapoler correctement la courbe donnant K en fonction de dc/dx pour obtenir la valeur K_c à gradient nul pour une concentration donnée.

Nous avons alors été amenés à rechercher une expression de K qui permette de trouver par extrapolation la valeur K_c à gradient nul. Pour cela nous avons repris la théorie de la diffusion de Nernst en appliquant à la solution l'équation de Van der Waals au lieu de l'équation des gaz parfaits. Nous avions en effet déjà remarqué certaines anomalies des courbes enregistrées qui s'expliquent en tenant compte de la pression interne de Van der Waals.

Par exemple, au niveau du fond et du plafond de la cuve les tangentes aux courbes $c = f(x)$ à un instant donné ne restent pas verticales au cours de la diffusion. Comme l'effet de la pesanteur est nul pour les corps étudiés nous avons expliqué cela par une dissymétrie des vitesses des molécules incidentes et réfléchies sur les parois horizontales. Les molécules incidentes sont freinées par l'attraction des autres molécules ; les molécules réfléchies sont accélérées. Le principe dit de réflexion est donc en défaut. Ce sont ces observations qui nous ont amené à tenir compte de la pression interne de Van der Waals [3].

Le calcul donne pour la quantité de matière qui traverse (du seul fait de la diffusion) la surface unité dans le temps dt, l'expression

$$dq = -\frac{RT}{f}\left[1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)c\right]\frac{dc}{dx}dt$$

ou, en posant

$$-\frac{RT}{f} = K_0 \quad \text{et} \quad b - \frac{a}{RT} = -A$$

$$dq = K_0(1 - Ac)\frac{dc}{dx}dt.$$

La diffusion est alors représentée par l'équation suivante :

$$\frac{dc}{dt} = K_0\left[(1 - Ac)\frac{d^2c}{dx^2} - A\left(\frac{dc}{dx}\right)^2\right].$$

Dans ces expressions K_0 représente le coefficient de diffusion de Fick à concentration nulle et à gradient nul.

A est en réalité une fonction de c qui peut cependant être considérée comme constante pour les faibles variations de c se produisant au cours d'une expérience de diffusion. En posant $\varphi = (dc/dx)^2/(d^2c/dx^2)$ l'équation précédente s'écrit :

$$K = K_0(1 - Ac) - K_0A\varphi.$$

Cette équation représente convenablement les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et elle permet d'atteindre le coefficient K_0 à gradient nul.

Mode opératoire. — On superpose dans la cuve laboratoire deux couches de solutions dont les concentrations c_1 et c_2 sont voisines. On n'effectue les mesures que dans les portions du cliché pour lesquelles la diffusion n'a pas encore atteint le fond ou le plafond de la cuve, car les perturbations que ces régions produisent sont complexes.

1° *Evaluation du coefficient de diffusion K_0 à gradient nul pour chaque valeur de c.* On mesure les valeurs du coefficient de Fick K le long d'une même courbe d'égale concentration c comme il a été indiqué dans nos précédentes Notes [1] [2]. On calcule les valeurs correspondantes de φ. Les courbes $K = f(\varphi)$ sont des droites qui, extrapolées jusqu'à $\varphi = 0$, donnent les valeurs de K_c à gradient nul. Chaque cliché permet ainsi d'obtenir K_c pour toutes les valeurs de c comprises entre c_1 et c_2.

2° *Evaluation du coefficient K_0 à gradient nul et à concentration nulle.* — L'extrapolation de la courbe $K_c = f(c)$ fournit la valeur K_0 pour $c = 0$. On peut obtenir aussi K_0 en faisant diffuser dans le solvant pur une solution de faible concentration. Dans ces conditions le terme K_0Ac de l'équation de la diffusion est négligeable vis-à-vis de $K_0(1 - A\varphi)$ pour les points correspondant à la couche formée initialement de solvant pur. Les valeurs de φ varient en effet beaucoup : de l'infini pour la courbe $c = (c_1 + c_2)/2$ (axe du cliché) à zéro pour les régions les plus écartées de cet axe tandis que c varie peu. On peut alors utiliser l'équation réduite $K = K_0(1 - A\varphi)$ pour la couche contenant initialement le solvant pur. On obtient bien pour $K = f(\varphi)$ une droite qui donne par extrapolation la valeur K_0 cherchée.

RÉSULTATS

On trouve ainsi pour les corps suivants diffusant dans l'eau pure les valeurs de K_0 et de A à 16°C :

	10^5K_0	10^3A
Chlorure de sodium ..	1,29	0,70
Hydroquinone	0,87	0,22
Éther	0,66	0,6
Saccharose	0,465	3,7

Application aux hauts polymères. — Avec une cuve de 1 centimètre d'épaisseur nous avons pu faire des mesures analogues avec de l'ovalbumine en solution aqueuse et avec des solutions acétoniques de nitrocelluloses. Il suffit d'utiliser un cylindre enregistreur à mouvement plus lent : un tambour enregistreur tournant à raison de un tour pour 8 jours convient bien. Les résultats relatifs à nos mesures sur les hauts polymères seront publiés ultérieurement; Nous comptons les reprendre avec un appareil à plus grand champ actuellement en construction.

Les effets de la pesanteur apparaissent avec les grosses molécules. Nous comptons en tenir compte pour atteindre la détermination de leur poids moléculaire.

Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des sciences de Marseille.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Calvet. — *C. R. Ac. des Sciences*, **220**, 1945, p. 597 ; **221**, 1945, p. 403.
(2) E. Calvet et R. Chevalerias. — *J. Chim. Phys.*, **43**, 1946, p. 37-53.
(3) E. Calvet. — *J. Chim. Phys.*, **43**, 1946, p. 84-87 et *J. de Phys.*, 8e série, **6**, 1945, p. 47 S.
(4) E. Calvet et Claude Gand. — *C. R. Ac. des Sciences*, **222**, 1946, p. 1925.
(5) Procopiu. — *Ann. Phys.*, **9**, 1916, p. 96.

DISCUSSION

I) **Intervention du Professeur J. J. Hermans.** — M. Gibert nous a expliqué le rapport entre le coefficient apparent de diffusion, défini dans le travail de M. E. Calvet, et le vrai coefficient de diffusion qui est défini par l'équation de Fick, en montrant que la relation entre ce coefficient apparent et le gradient de concentration est prévue par la théorie si la relation entre le vrai coefficient et la concentration est linéaire.

Peut-on déduire des courbes expérimentales de M. E. Calvet la valeur de $\partial c/\partial x$ et de $\int \partial \cdot (\partial c/\partial t)$ pour en déduire le vrai coefficient D en fonction de c ? Quel serait alors le procédé ?

Réponse de M. E. Calvet. — Le vrai coefficient de diffusion D est défini par

$$D = \frac{1}{\frac{\partial c}{\partial x}} \int_{-\infty}^{x} \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx.$$

Pour l'obtenir, il suffit de faire des coupes t = Constante dans les clichés obtenus expérimentalement (courbes c = Cte projetées sur le plan des x, t). On mesure pour chaque point milieu des intervalles des courbes enregistrées les valeurs $\frac{\partial c}{\partial x}$ et $\frac{\partial c}{\partial t}$ suivant la méthode décrite dans mon mémoire, *J. Chim. Phys.*, **43**, 1946, p. 43 et *C. R.*, **220**, 1945, p. 597 ; **221**, 1945, p. 403.

On trace la courbe $\frac{\partial c}{\partial t} = f(x)$ et on mesure l'aire représentant

$$\int_{-\infty}^{x} \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx$$

On déduit pour chaque niveau . la valeur de D.

On pourra ensuite vérifier si D est fonction linéaire de c.

Nous n'avons pas encore fait ce dernier travail. Nous comptons le réaliser prochainement.

SUR QUELQUES APPLICATIONS DE L'ULTRACENTRIFUGATION A L'ÉTUDE DES SELS DES ACIDES CELLULOSE GLYCOLIQUES

Par M. BANDERET

Nous avons examiné 2 échantillons de cellulose-glycolate de Na, marqués H et L, préparés dans l'industrie par action de l'acide monochloracétique sur de l'alcali-cellulose plus ou moins dégradée. Ils contiennent environ 0,9 groupe OCH_2CO_2Na par reste glucose. La solution aqueuse qu'ils donnent se compose, même aux concentrations les plus faibles étudiées (0,1 %) d'une fraction micellaire dispersée dans la solution de l'autre fraction, moléculairement dissoute.

On peut précipiter la fraction micellaire sous l'action d'un champ de centrifugation ou par addition de quantité suffisante de NaCl. Son taux de substitution en groupe OCH^2-CO^2Na est très sensiblement le même que celui de la fraction non reprécipitable. La mesure des constantes de sédimentation et de diffusion selon SVEDBERG sur cette dernière (en solution 2-*n* de NaCl) permet de calculer un D. P. moyen

	L	H
D. P	336	725

et le rapport f/f_0 du coefficient de frottement f de la molécule au sein de cette solution au coefficient de frottement f_0, d'une molécule sphérique de même masse, calculé selon STOKES.

	L	H
f/f_0	3,9	4,1

Par ailleurs la technique qui permet de solubiliser la cellulose sous forme de nitrate sans trop la dépolymériser permet de dissoudre complètement nos échantillons, et la mesure des constantes de sédimentation et de diffusion montre que le D. P. moyen des esters nitriques des acides cellulose glycoliques ainsi formés est *grosso modo* le même que celui de la fraction non nitrée soluble dans l'eau

	L	H
D. P	354	958

Il semble qu'on puisse considérer les micelles comme un agrégat de macromolécules de même taille environ que celles qui sont effectivement solubles dans l'eau.

D'autre part on trouve

	L	H
f/f_0	4,5	4,6

Enfin la mesure de la viscosité permet de calculer $[\eta]$, la limite pour $c \to 0$ de η_{sp}/c, (c étant la concentration)

Solvant	Produit	$[\eta]$ L	$[\eta]$ H
NaCl 2 — *n*..	fraction soluble non nitrée	3,5	9,2
Acétone.....	toute la substance nitrée	2,45	6,05

Il est surprenant de constater que dans l'eau, une chaîne cellulosique solubilisée à une $[\eta]$ plus forte, mais un f/f_0 plus faible que la même chaîne, après nitration dans l'acétone.

Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de chimie-Physique d'Upsal en collaboration et avec le soutien financier des entreprises Uddeholm A. B., Skoghallsverken et Mo et Domsjö A. B.

Ecole de Chimie de Mulhouse.

Imprimé par R. BUSSIÈRE à Saint-Amand (Cher), France — 13-6-1947.
Dépôt légal : 2e trimestre 1947.

Imprimerie R. Bussière, Saint-Amand-Montrond (Cher).